



Universidad
Carlos III de Madrid
www.uc3m.es

TESIS DOCTORAL

Optimización de fases líquidas para la sinterización de aceros: efecto en la microestructura y comportamiento dimensional

Autora:

Elena Bernardo Quejido

Director/es:

**Dra. Mónica Campos Gómez
Dr. José Manuel Torralba Castelló**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, Noviembre 2014

TESIS DOCTORAL

Optimización de fases líquidas para la sinterización de aceros: efecto en la microestructura y comportamiento dimensional

Autora: Elena Bernardo Quejido

**Director/es: Mónica Campos Gómez
José Manuel Torralba Castelló**

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: Alberto Molinari
University of Trento, Italia

Vocal: Dimitris Chasoglou
Höganäs AB, Suecia

Secretario: Elena Gordo
Universidad Carlos III de Madrid

Calificación:

Leganés, 27 de Noviembre 2014

Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener la Mención Internacional en el Título de Doctor que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (B.O.E nº 35 del 28 de Enero de 2011, Págs. 13909-13926. Dicha memoria de tesis ha sido informada por dos doctores que pertenecen a instituciones de educación superior de Estados miembros de la Unión Europea distintos de España:

Dra. Raquel de Oro Calderón
Department of Materials and Manufacturing Technology
Chalmers University of Technology
Göteborg, Sweden

Dra. Rocío Muñoz Moreno
Rolls-Royce UTC
University of Cambridge
Cambridge, UK

Prefacio

Esta Tesis Doctoral se encuadra en el marco de una iniciativa docente-investigadora denominada Cátedra Höganäs.

En Diciembre de 1998, y unos meses después de que el fabricante líder mundial de polvos de hierro, Höganäs AB (Suecia) lanzara al mercado una nueva calidad de polvo prealeado denominado Astaloy CrM (Fe-3%Cr-0,5%Mo), por iniciativa de la Universidad Carlos III de Madrid, tres Universidades europeas, la Universidad Técnica de Viena, La Universidad de Trento y la propia Universidad Carlos III de Madrid, junto con Höganäs AB forman la Cátedra Höganäs, que se plantea, entre otros objetivos, desarrollar una investigación profunda y detallada del AstaloyCrM durante todas las etapas del procesado; así como estudiar la respuesta del material a diferentes condiciones de servicio.

Para explotar todo el potencial de este Proyecto, se potenció la movilidad entre las tres Universidades implicadas y la Empresa, coordinando todas las tareas en reuniones semestrales. En ellas, se compartieron y analizaron los resultados, y se plantearon conjuntamente los planes futuros y las decisiones durante la investigación. Gracias a las estancias en el resto de los centros participantes, la disponibilidad de medios y recursos de investigación creció, facilitando un trabajo más completo y amplio.

Visto el éxito obtenido con esta primera cátedra Höganäs se prosiguió con una segunda edición en la que los mismos participantes se centraron en la investigación de sistemas de alta densidad para los aceros aleados con Mo/Ni y Cr/Mo.

La novedad en la tercera Cátedra Höganäs fue la incorporación de un quinto participante, el Instituto de Materiales de Eslovaquia, sumando de este modo el gran potencial de los países del este de Europa. En esta cátedra todos los centros trabajaron conjuntamente sobre la incorporación del Mn en los sistemas de aceros de baja aleación.

En la cuarta edición de la Cátedra Höganäs se plantearon dos proyectos paralelos. En concreto, la Universidad Carlos III trabajó en colaboración con el Instituto de Materiales de Eslovaquia en la obtención de aleaciones maestras que permitan introducir Mn y Si en aceros sinterizados de baja aleación.

En esta quinta edición, se han llevado cuatro proyectos pertenecientes a diferentes líneas de investigación, todas ellas de gran valor industrial y lideradas por Höganäs AB. La Universidad de Carlos III ha planteado el diseño de nuevas composiciones de aleaciones maestras que fomenten la obtención de aceros con un contenido optimizado en elementos de aleación, de elevadas prestaciones y de menor coste.

Gracias a la organización de reuniones semestrales, seminarios universidad-empresa y Congresos, las líneas de investigación de cada una de las universidades se ha enriquecido con la iniciativa e ideas de todo el grupo, fomentando la discusión y evaluación conjunta de resultados, lo que indudablemente refuerza el valor científico y técnico del trabajo.

A mis padres

A Ana

A Luis

Para mí, todos estos años han sido el balance perfecto entre aprendizaje, imaginación, paciencia y diversión. Ha sido una etapa inigualable, en la que he recibido el mejor apoyo posible y la amistad de muchas personas, que se han ido cruzando en mi vida y han dejado una huella imborrable. Una huella que cruza los límites del trabajo científico y que me llevo allí donde vaya.

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a mis dos directores de tesis, Mónica y José Manuel. En este tiempo me habéis llenado de buenos consejos científicos, de pasión por este trabajo y de valores que van más allá de la ciencia. Me habéis infundido confianza y ganas de dar todo lo mejor que hay en mí. No podría haberme desarrollado como investigadora ni como persona sino hubiese sido a vuestro lado. Mónica, eres la compañera de viaje científico perfecta, por tu tenacidad, prudencia y amor que pones en lo que haces. José Manuel, eres un apoyo y guía inigualable, por tu dedicación infinita, cercanía e incombustible energía. Gracias a los dos de corazón por esta experiencia única.

Me siento profundamente afortunada por haber desarrollado mi tesis en el marco de la cátedra *Höganäs*, un proyecto que me ha dado la mejor formación y apoyo científico posible. A todos los que habéis tomado parte en ella, gracias por la confianza depositada y la inestimable ayuda. Gracias a la empresa Höganäs AB por brindarme esta oportunidad. En especial, les estoy profundamente agradecida a Ola Litström y Robert Frykholm, mis mayores apoyos en la lejanía. Gracias por vuestra acogida en mis estancias, por vuestro respaldo técnico y por hacerme sentir como en casa. Gracias a Sven Bengtsson, Eva Dudrova, Alberto Molinari, Christian Gierl-Mayer y Herbert Danninger, sois una incansable fuente de buenos consejos e ideas. Y por supuesto, gracias a Harry, Ruslan y Simone, nunca olvidaré esa primera semana vivida en Höganäs, gracias por vuestro buen humor, por cuidarme y por arrancarme siempre una sonrisa.

Gracias a los profesionales que habéis colaborado en este proyecto, con vuestros equipos y conocimientos. Gracias a Ángel Muñoz del Departamento de Físicas. Gracias a Carlos Capdevila y Javier Vara del CENIM. Gracias a Juan Carlos Rubalcaba de IMDEA Materiales.

Gracias al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales por darme cobijo y permitirme desarrollar esta tesis y las labores docentes que tanto disfruto.

Quiero agradecer de corazón al Grupo de Tecnología de Polvos todos los esfuerzos realizados, gracias por dejarme entrar a formar parte de un grupo que ofrece su apoyo incondicional. Muchas gracias a Elena, Toñi, Elisa y Maru, porque gracias a vuestro esfuerzo conjunto habéis dado calidad técnica y humana a este grupo.

Gracias a María y Raquel, nuestras tesoreras, y magníficas consejeras y amigas. ¡Cuántas veces habría estado perdida sin vosotras!

Gracias a los que han compartido conmigo horas de laboratorio, desesperación, enfados, llantos y risas. Habéis hecho que cada día sea diferente y me habéis enseñado a poner una nota de humor y positivismo ante cualquier contratiempo. Gracias a todos vosotros, a los que se han ido, Leandro, Pepe, Luz y Eloy, y a los que siguen dando guerra, Sofía, Diógenes, Javi, Alicia, Fede, Bea, Mohammed, Andrea(s), Marta, Amaya, Julia, Lidia y Miguel. Gracias a los *polímeros*, ha sido muy divertido teneros al lado.

Gracias en particular a Raquel, has sido imprescindible. Eres el trabajo bien hecho y la alegría en persona, una buena amiga y la mejor de mis ayudas. En realidad yo siento que este trabajo también es tuyo. Gracias por las conversaciones hasta las tantas y por acogerme como una hermana.

Gracias a Paula, por su energía incesante y por cuidarme tanto. Por valorarme y ayudarme a superar miles de miedos o desconfianzas, y por calmar mis llantos.

Gracias a Rocío, por acompañarme desde el principio, por tus consejos y por tu cariño. Gracias a Rober, por aguantar mis neuras en estos meses de escritura y por darle los mejores puntos a las conversaciones. Gracias a Amaia, por tus carcajadas, tu punto de vista de las cosas y por ser un gran apoyo.

Gracias a Nerea, por ser la sinceridad en persona y por darme ese punto cómico cuando más lo necesito. Gracias a Carol, por escucharme y aconsejarme, por poner calma. Gracias a las dos por vuestra amistad, haber coincidido en esta aventura con vosotras ha sido una suerte infinita.

Les estoy profundamente agradecida a los que, incluso antes de empezar esta tesis, han sido imprescindibles para su desarrollo. A Dimitris Chasoglou y Eduard Hryha, que me abrieron las puertas del mundo de la tecnología de polvos con un “inocente” proyecto fin de carrera en tierras suecas. Gracias por enseñarme a valorar esta profesión y por haber continuado a mi lado en estos años.

Ire, te estoy enormemente agradecida por ser una de las culpables de que haya llegado hasta aquí. Sé que estas orgullosa, pero sin tu amistad y charlas de *frikis* no habría disfrutado tanto. Gracias por ser parte de mi familia y por sacarme de mil apuros.

Mil gracias a mis amigos de siempre, y a los que habéis llegado en esta etapa, por vuestra paciencia, por entenderme y creer en mí. Gracias a los que viven lejos, pero que han vivido tan de cerca esta etapa. Gracias en especial a Jon, Isa e Irene, por esos grandes momentos y conversaciones que me alegran el día.

Pero mi mayor agradecimiento va para mi gran familia, por vuestro amor infinito.

Gracias a mi hermana, mi mayor tesoro, gracias Ani por enseñarme a superarme cada día, por descubrirme lo incansable y luchadora que se puede llegar a ser. Gracias a mis padres, Isabel y Pedro, por vuestra dedicación día a día, que me ha impulsado a ser lo que soy. Gracias de verdad por valorar mis ilusiones y alimentarlas. Por ofrecerme todas las oportunidades del mundo y más allá. Por aconsejarme. Por no dejarme caer en mitad del camino. Por darme tanta fuerza.

Y de todo corazón, gracias a Luis, por cuidarme y entenderme como nadie. Por seguir mis locuras y por aportar tanto positivismo y calma a mi vida. No cambiaría por nada del mundo el poder mirarte y que adivines lo que pienso. Gracias de verdad por enseñarme que cualquier “cambio de planes” a tu lado es siempre un placer.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	5
CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	59
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	67
CAPÍTULO 4. DISEÑO DE COMPOSICIONES DE ALEACIONES MAESTRAS BASADAS EN EL SISTEMA CU-NI-SI.....	97
CAPÍTULO 5. EFECTOS DE LA ADICIÓN DE ALEACIÓN MAESTRA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL.....	135
CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA EN EL COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE LOS ACEROS	165
CAPÍTULO 7. PROPIEDADES DE ACEROS CON ADICIONES DE ALEACIÓN MAESTRA.....	195
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES	233
CAPÍTULO 9. LÍNEAS FUTURAS	239
ANEXO 1	243
ANEXO 2	247
SUMMARY	253
PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESO	397

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES 5

1.1. DESARROLLO DE ACEROS SINTERIZADOS LEAN STEELS..... 7

1.2. ALEACIONES MAESTRAS EN ACEROS SINTERIZADOS 11

1.2.1. El concepto de aleación maestra 11

1.2.2. De las aleaciones maestras basadas en carburos a las aleaciones maestras de composición optimizada 12

1.2.3. Desarrollo de la composición de la aleación maestra formadora de fase líquida 17

1.3. SINTERIZACIÓN DE ACEROS CON FASE LÍQUIDA 20

1.3.1. Aspectos generales 20

1.3.2. Factores termodinámicos y cinéticos en un sistema sólido-líquido 28

1.3.3. Sinterización de aceros con fases líquidas transitorias..... 41

REFERENCIAS 45

CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS 59

2.1. MOTIVACIÓN 61

2.1. OBJETIVOS..... 63

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... 67

3.1. ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 69

3.2. MATERIALES 70

3.2.1. Polvos base 71

3.2.2. Aleaciones maestras Cu-Ni-Si..... 71

3.3. DISEÑO DE LA COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES MAESTRAS 72

3.3.1. Caracterización del sistema con herramientas de software..... 73

3.3.2. Obtención de prototipos..... 75

3.3.3. Evaluación de la mojabilidad y capacidad de distribución de la fase líquida sobre sustratos base Fe..... 77

3.4. CONSOLIDACIÓN DE ACEROS MODIFICADOS CON ALEACIONES MAESTRAS.....	82
3.4.1. Selección de composiciones basada en un diseño estadístico.....	83
3.4.2. Obtención de los compactos en verde.....	83
3.4.3. Sinterización	83
3.5. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS MODIFICADOS CON ALEACIONES MAESTRAS	84
3.5.1. Densidad	84
3.5.2. Análisis morfológico de la porosidad.....	85
3.5.3. Variación dimensional	86
3.5.4. Análisis térmico diferencial (DTA)	86
3.5.5. Ensayos de dilatometría para el estudio de la estabilidad dimensional ...	86
3.5.6. Microscopía	88
3.5.7. Propiedades mecánicas con ensayos normalizados.....	88
3.5.8. Ensayos de tracción con micromáquina	89
REFERENCIAS	94

CAPÍTULO 4. DISEÑO DE COMPOSICIONES DE ALEACIONES MAESTRAS BASADAS EN EL SISTEMA CU-NI-SI 97

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA TERNARIO CU-NI-SI	101
4.1.1. Estudio termodinámico del sistema Cu-Ni-Si	101
4.1.2. Análisis térmico diferencial de composiciones prototipo	109
4.2. ESTUDIO DEL SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO: INTERACCIÓN ENTRE LAS FASE	111
4.2.1. Estudio termodinámico del sistema sólido (Fe)- líquido (LP)	112
4.2.2. Estudio cinético del sistema sólido (Fe)- líquido (LP)	113
4.2.3. Mojabilidad de las fases líquidas	116
4.2.4. Infiltración de las fases líquidas.....	123
4.3. SELECCIÓN DE COMPOSICIONES DE ALEACIÓN MAESTRA.....	126
4.4. CONCLUSIONES PARCIALES.....	128
REFERENCIAS	130

CAPÍTULO 5. EFECTOS DE LA ADICIÓN DE ALEACIÓN MAESTRA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL..... 135

5.1. EFECTOS DE LA FORMACIÓN DE FASE LÍQUIDA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL	139
5.2. INFLUENCIA DEL CARÁCTER DISOLUTIVO DE LA FASE LÍQUIDA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL	143
5.2.1. Estudio con las aleaciones maestras Cu-Ni-Si desarrolladas	143
5.2.2. Comparación con el Cu como formador de fase líquida.....	148
5.3. INFLUENCIA DEL POLVO BASE EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL	151
5.3.1. Magnitud del hinchamiento ligado a la formación de fase líquida en aceros FeCr-C-MA	151
5.3.2. Estabilidad dimensional en aceros FeCr-C-MA	155
5.4. INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL	158
5.5. CONCLUSIONES PARCIALES.....	160
REFERENCIAS	162

CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA EN EL COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE ACEROS 165

6.1. ASPECTOS MICROESTRUCTURALES	169
6.2. ENSAYOS DE TRACCIÓN EN MICROMÁQUINA	171
6.3. EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LA DISTRIBUCIÓN DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA.....	172
6.3.1. Influencia de la porosidad en la distribución de las deformaciones plásticas locales.....	181
6.3.1. Influencia de la microestructura local en la distribución de las deformaciones plásticas locales	182
6.4. ANÁLISIS IN-SITU DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA	184
6.5. CONCLUSIONES PARCIALES.....	191
REFERENCIAS	192

CAPÍTULO 7. PROPIEDADES DE ACEROS CON ADICIONES DE ALEACIÓN MAESTRA195

7.1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ACEROS MODIFICADOS: DENSIDAD Y VARIACIÓN DIMENSIONAL.....	199
7.2. MICROESTRUCTURA DE LOS ACEROS MODIFICADOS.....	204
7.3 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ACEROS MODIFICADOS	209
7.4. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA	216
7.5. EFECTO DEL SINTER-HARDENING EN LAS PROPIEDADES DE LOS ACEROS MODIFICADOS	220
7.5.1. Aspectos microestructurales	221
7.5.2. Variación dimensional	223
7.5.3. Propiedades mecánicas	224
7.6. COMPARACIÓN CON LAS PROPIEDADES DE ACEROS COMERCIALES	225
7.7. CONCLUSIONES PARCIALES.....	227
REFERENCIAS	230

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES.....233

CAPÍTULO 9. LÍNEAS FUTURAS239

ANEXO 1.....243

ANEXO 2.....247

SUMMARY.....253

PUBLICACIONES Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS.....397

RESUMEN

Desde que aparecieron los primeros componentes pulvimetalúrgicos base hierro a principios de la década de los cuarenta, la industria de los aceros sinterizados ha pasado de proporcionar componentes de baja fiabilidad y propiedades mecánicas muy limitadas, a fabricar componentes de altas prestaciones y elevada robustez dimensional, que cubren un amplio espectro de aplicaciones y requerimientos. Las mejoras introducidas en los sistemas de aleación y las rutas de procesamiento han sido las principales fuerzas motrices de este desarrollo. En la actualidad, los aceros pulvimetalúrgicos se enfrentan al reto de producir componentes con una relación propiedades-costes más favorable, que permita mantener su posición privilegiada en sectores tan competitivos como el del automóvil y, además, favorezca su entrada a nuevos mercados. La introducción de sistemas de aleación más eficientes y la disminución del contenido total de elementos de aleación en el acero son dos de las estrategias más empleadas en el marco del desarrollo de nuevos aceros con mayores prestaciones a menor coste.

Este trabajo de investigación propone contribuir a la mejora de los aceros sinterizados en ambas direcciones. En él, se explora la posibilidad de diseñar nuevos sistemas de aleación para la sinterización con fase líquida de aceros de baja aleación que presentan un contenido optimizado en elementos de aleación en su composición. Los elementos de aleación se introducen en el acero en forma de *aleación maestra*, que se añade al componente mayoritario, un polvo base Fe, para obtener la composición química, microestructura y nivel de propiedades requeridos en el acero tras la sinterización.

Las aleaciones maestras contienen Cu y Ni en su composición, elementos de uso extendido en la metalurgia de polvos, en combinación con cantidades optimizadas de Si, elemento que despierta un gran interés en el ámbito de los aceros sinterizados pues posibilita una mejora pronunciada de la resistencia a bajo coste, pero cuya incorporación en forma de polvo se ha visto frenada debido a su elevada afinidad por el oxígeno. Como característica adicional, las aleaciones maestras Cu-Ni-Si presentan un punto de fusión por debajo de las temperaturas típicas de sinterización de aceros, lo que favorece la formación de una fase líquida durante la sinterización.

El trabajo abarca una primera etapa de diseño y desarrollo de las composiciones de aleación maestra. Se lleva a cabo una descripción teórica del sistema de aleación Cu-Ni-Si y de la combinación Fe-CuNiSi con herramientas de software de cálculo termodinámico y cinético. La validación experimental de estos resultados junto con un estudio de la interacción entre las fases (interacción líquido-sólido) facilita la caracterización de aspectos determinantes de la sinterización en presencia de fase líquida. En concreto, se determinan de manera precisa propiedades de las fases líquidas como su carácter disolutivo, mojabilidad y capacidad de distribución bajo diferentes condiciones de trabajo.

Al incorporar las composiciones de aleación maestra a polvos base Fe, se lleva a cabo una caracterización de la estabilidad dimensional, formación de la microestructura y propiedades de los aceros, manteniendo en todos los casos contenidos mínimos de aleación (por debajo de 4% en peso). En particular, para el estudio se seleccionan dos composiciones de aleación maestra con una capacidad disolutiva bien diferenciada, lo que posibilita el análisis de la influencia de dicha característica en el comportamiento del acero sinterizado. El efecto de otros parámetros como la atmósfera de sinterización, el contenido en aleación o la composición del polvo base se consideran en el estudio.

Con la metodología aplicada, se desarrollan fases líquidas con propiedades optimizadas, cuyo diseño es posible adecuar en función los requerimientos de densificación, variación dimensional, microestructura y propiedades del acero sinterizado. Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de conocer y anticipar las propiedades de la fase líquida a alta temperatura y su interacción con la fase sólida, que resulta de gran utilidad para el avance de los aceros pulvimetalúrgicos.

ABSTRACT

Since first Fe base powder metallurgy (PM) components were developed in the 1940s, sintered steels have undergone substantial improvements in terms of performance and dimensional precision. Nowadays, they exhibit an excellent balance of properties and dimensional stability, which allow them to cover a wide variety of applications and requirements. The outstanding progress of this industry has been spurred by the technological developments of the alloying systems and processing routes. However, the main challenge of the current PM steel industry is to provide components with an optimal property-cost relationship that allows to maintain their competitive position in the automotive industry or even favor entering new markets. The introduction of more efficient alloying systems and the reduction of the final alloy levels in the steel are two of the most common strategies employed to develop new steels with improved performance at lower cost.

The present research work contributes to the improvement of sintered steels in both directions. The development of new alloying systems for liquid phase sintering of low alloyed sintered steels presenting optimized alloy content is explored. The alloying elements are introduced in the form of a master alloy that is added to an iron base powder in order to get the desired composition, microstructure and the level of properties after sintering.

The used master alloys are based in the Cu-Ni-Si system, that combines Cu and Ni, elements of extended use in PM, with optimized levels of Si, which is considered an attractive element since it offers the greatest strength increase at lower cost, but whose implementation in PM steels has been limited due to its high affinity for oxygen. Additionally, the master alloys are designed to have a low melting point below the common sintering temperatures to favor liquid phase formation during sintering.

In the first part of the work, the design and characterization of the master alloy (MA) compositions is carried out. A thermodynamic description of the Cu-Ni-Si and the combination of Fe-CuNiSi is performed using thermodynamic and kinetics software tools. The experimental validation of these results together with a study of the interaction between the phases (liquid-solid interaction) enable the characterization of determinant aspect of sintering in the presence of a liquid phase. In particular, the dissolutive character, wettability and

distribution capacity of the liquid phases is examined under different working conditions.

Atomized MA powder with the selected compositions are added to different Fe base powders to evaluate the effect on dimensional stability and properties of the addition of low contents of MA powder (below 4 wt.%). For this study, two MA compositions with a different dissolutive capacity are used. The effect of the solubility phenomena and other parameters, such as the sintering atmosphere or the alloy and carbon contents are also evaluated in this study.

Based on the applied methodology, it is possible to develop liquid phases with optimized properties, which can be accurately tailored depending on the required densification, dimensional variation, microstructure and properties in the sintered steel. The results show the possibility of accurately anticipating the behavior the liquid at high temperatures and its interaction with the solid phase, which is of high technological value for the improvement of low alloyed steels.



Introducción y antecedentes

1.1. EL DESARROLLO DE <i>LEAN STEELS</i> SINTERIZADOS	7
1.2. ALEACIONES MAESTRAS EN ACEROS SINTERIZADOS	11
1.2.1. El concepto de aleación maestra.....	11
1.2.2. De las aleaciones maestras basadas en carburos a las aleaciones maestras de composición optimizada	12
1.2.3. Desarrollo de la composición de la aleación maestra formadora de fase líquida	17
1.3. SINTERIZACIÓN DE ACEROS CON FASE LÍQUIDA	21
1.3.1. Aspectos generales.....	21
1.3.1.1. Diferencias microestructurales en presencia de una fase líquida transitoria.....	25
1.3.2. Factores termodinámicos y cinéticos en un sistema sólido-líquido	28
1.3.2.1. Solubilidad entre las fases.....	28
1.3.2.2. Mojabilidad y propagación de la fase líquida.....	30
1.3.2.3. Distribución de la fase líquida	39
1.3.3. Sinterización de aceros con fases líquidas transitorias	42
1.3.3.1. El Cu como formador de fase líquida	42
1.3.3.2. Otros formadores de fase líquida transitoria.....	45
REFERENCIAS	45

1.1. EL DESARROLLO DE *LEAN STEELS* SINTERIZADOS

Los aceros de baja aleación engloban una variada gama de composiciones químicas y microestructuras con propiedades únicas que los convierten en materiales estructurales de alto valor tecnológico. En su composición, contienen un nivel de elementos de aleación por debajo del 7 wt.% con el que es posible alcanzar un balance muy satisfactorio de propiedades mecánicas y precisión dimensional.

El primer componente sinterizado base Fe fue introducido por General Motors en 1937 en la industria del automóvil para formar parte de una bomba de aceite [2]. Hoy en día sigue siendo este sector industrial el principal consumidor de aceros sinterizados [3, 4]. La posibilidad de proporcionar componentes en serie de alta fiabilidad a un coste menor que otras técnicas de fabricación ha sido una de las claves de su espectacular desarrollo dentro de esta industria. Sin embargo, su principal hándicap reside en la porosidad presente (en torno a 10-15%), inherente al proceso pulvimetalúrgico de presión y compactación, y que tiene un efecto negativo en el comportamiento mecánico de los componentes,

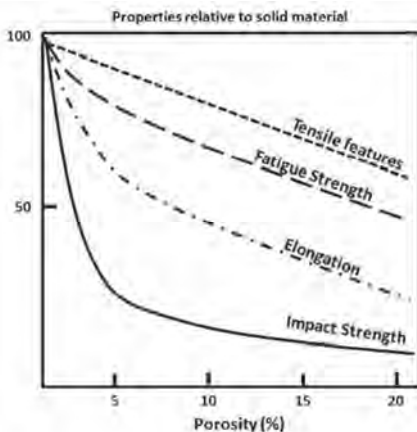


Figura I-1. Efecto de la porosidad en las propiedades del material [1]

con una incidencia especialmente alta sobre la ductilidad de estos materiales [5-8]. Este impacto sobre las prestaciones del material se refleja en la Figura I-1, donde se representa la pérdida de propiedades a medida que aumenta la porosidad del material.

Gran parte de los avances tecnológicos introducidos durante estas décadas han ido encaminados a aumentar la densidad de los aceros siempre manteniendo o mejorando a la vez la precisión dimensional, que desde el

principio ha sido uno de los puntos fuertes de esta tecnología [3, 9]. En estas décadas, los valores de densidad se han incrementado de $6.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a $7.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [2]. Para este fin, se han llevado a cabo estrategias relativas a los materiales (composición química, calidad de los polvos, técnicas de aleación) y a las rutas de procesado (tanto en la etapa de prensado como durante la sinterización). Las innovaciones más importantes realizadas en estas dos direcciones se recogen en diversos trabajos [1, 2, 9-14].

El desarrollo de nuevos sistemas de aleación ha sido una de las vías de mejora más exploradas. En la historia de los aceros sinterizados pueden destacarse tres grandes hitos en esta dirección: la adición de Cu en el sistema Fe-C a finales de la década de los sesenta, el desarrollo de sistemas Cu-Ni-Mo junto con la técnica de aleación por difusión en los años 1970-1980 y, por último, la introducción de elementos de alta afinidad por el oxígeno (Cr, Mn) en los últimos años de la década de 1990 [2, 10, 14]. Todos ellos han supuesto grandes impulsos y han contribuido a la mejora de la calidad de los aceros sinterizados.

En la actualidad, los esfuerzos van encaminados a diseñar nuevos sistemas de aleación más eficientes, de manera que la mejora de las propiedades vaya acompañada además de una reducción de costes (soluciones *low-cost*). De hecho, el componente económico es una de las claves del desarrollo actual, ya que las fluctuaciones en el precio de los elementos de aleación tradicionalmente empleados en la metalurgia de polvos (Cu, Ni y Mo) ha puesto en riesgo la competitividad de esta industria. Aunque la introducción de elementos de aleación de menor coste como el Cr, Mn o Si y que además aportan una gran mejora de la templabilidad resulta la alternativa más ventajosa, su uso lleva asociado una serie de dificultades durante la sinterización debido a su elevada sensibilidad a la oxidación y la formación de óxidos de alta estabilidad, que han obstaculizado su salto a escala industrial. De ellos, únicamente el Cr se emplea ampliamente en la actualidad en forma de prealeado y sinterizado en atmósferas industriales [11, 13, 15, 16].

Esta situación ha empujado a la industria de los aceros sinterizados a desarrollar nuevas estrategias de producción más económicas, entre las que la reducción significativa del nivel de aleación en el acero ha recibido la mayor atención en los últimos años. Por tanto, el principal reto de esta familia de aceros reside en la optimización del sistema de aleación que permita la mejora de las propiedades y un ahorro considerable en los costes de materias primas. Los primeros trabajos en esta dirección surgen a mediados de la década de los 2000 [17-19], coincidiendo con subidas pronunciadas en el precio del Ni y Mo [20]. Esta táctica ha dado lugar al diseño de nuevas calidades de aceros con un contenido en elementos de aleación optimizado y por debajo del 3 wt.%, denominados *lean steels* sinterizados. Aunque el término *lean steel* sinterizado es relativamente reciente, en el ámbito de los aceros inoxidables *lean* se utiliza para designar aquellas composiciones con contenidos en elementos de aleación inferiores a los utilizados en las calidades más comerciales.

Hoy en día, la familia de los *lean steels* sinterizados la componen composiciones susceptibles de ser tratadas térmicamente con adiciones reducidas de elementos tradicionales como Cu, Ni y Mo [19, 21] y composiciones en las que estos elementos han sido parcialmente reemplazados por Cr y/o Mn [17, 22-24]. En general, se parte de polvos prealeados con Mo o Cr por debajo del 0.5 o 1.5 wt.% respectivamente, aleados con Ni y/o Cu cuyas cantidades representan el 10-30% de las utilizadas convencionalmente. Estos elementos se añaden de forma elemental o aleados por difusión, y son especialmente efectivos desde un punto de vista de la templabilidad y el endurecimiento del acero. El desarrollo de estos nuevos aceros ha estado favorecido por las mejoras introducidas en los hornos de sinterización, que hoy en día, permiten aplicar mayores velocidades de enfriamiento y obtener microestructuras de tipo bainítico-martensíticas con un menor nivel de aleación en el acero. De hecho, el verdadero beneficio en las propiedades de los *lean steels* sinterizados se obtiene con la aplicación de tratamientos térmicos.

En la Tabla I-1 se presentan las composiciones y propiedades de un conjunto de *lean steels* y se establece una comparativa con aceros de baja aleación comerciales ampliamente utilizados. Los valores representados en la tabla se corresponden con aceros sometidos a un tratamiento térmico secundario, bien temple y revenido (denominado *Q&T* en la tabla) o bien *sinter-hardening* (enfriamiento forzado desde la temperatura de sinterización y denominado *SH* en la tabla). Los niveles de aleación optimizados de los *lean steels* sinterizados son suficientes para promover la formación de microestructuras predominantemente martensíticas con presencia de zonas austeníticas ricas en Ni. Se alcanzan valores de resistencia entre 880-1135 MPa, deformaciones <1%, dureza 30-50 HRC y energía de impacto 7-15 J, que satisfacen el comportamiento mecánico requerido a los aceros sinterizados de baja aleación, y en ocasiones, incluso lo superan.

De la misma manera, esta estrategia *low-cost* perseguida por la industria de los aceros sinterizados (combinación de buen comportamiento mecánico y ahorro de costes) puede llevarse a cabo con la introducción de los elementos de aleación en forma de aleación maestra. Aunque esta vía se ha perseguido desde finales de la década de 1970, ya que posibilita la introducción de elementos de alta afinidad por el oxígeno, el reciente diseño de aleaciones optimizadas Fe-Mn-C [25, 26] y Fe-Mn-Si(-C) [27, 28] ha consolidado esta ruta como vía de desarrollo de *lean steels* competitivos.

Tabla I-1. Composición y nivel de propiedades de aceros *lean steels* sinterizados y aceros de baja aleación comerciales. ρ_s = densidad del sinterizado, RT= resistencia a tracción, ε = deformación, EI= energía de impacto, Q&T=temple y revenido, SH= enfriamiento forzado.

Composición	Nivel de aleación (%)	Características del acero	Sinterización	Propiedades					Ref.
				ρ_s (g·cm ⁻³)	RT (MPa)	ε (%)	Dureza (HV10) (HRC)	El (J)	
Lean steels sinterizados									
Fe-0.5Mo-0.5Ni	1	Aleado por difusión 0.6 %C	1120 °C-30 min 95%N ₂ -5%H ₂ +Q&T	7.16	1135	0.36	440 40	12	[19, 21]
Fe-0.5Cr-0.1Mo-0.5Ni-0.2Mn	1.3	Prealeado Cr-Mo-Ni-Mn, 0.6 %C	1120 °C-30 min 95%N ₂ -5%H ₂ +Q&T	7.11	900	-	50	7	[17]
Fe-1.4Cr-0.8Mo-0.4Ni	2.6	Mezcla convencional 0.3 %C	1120 °C-30 min 90%N ₂ -10%H ₂ +Q&T	7.05	953	0.75	35	12	[22]
Fe-0.3Mo-0.75Ni-0.1Mn	1.15	Prealeado Fe-Mo-Mn, con Ni, 0.6 %C	1120 °C-15 min 90%N ₂ -10%H ₂ +Q&T	-	901	<1	37	14	[23]
Fe-0.3Mo-0.75Ni-0.1Mn-0.5Cu	1.65	Prealeado Fe-Mo-Mn, con Ni y Cu, 0.6 %C	1120 °C-15 min 90%N ₂ -10%H ₂ +Q&T	-	879	<1	31	15	[23]
Fe-0.9Mo-0.5Ni-0.4Mn-1Cu	1.8	Prealeado, con Cu 0.7 %C	1120 °C-15 min 90%N ₂ -10%H ₂ +SH	7.03	963	0.9	-	-	[24]
Aceros de baja aleación									
Fe-0.5Mo-4Ni-1.5Cu	6	Prealeado Fe-Mo, con Ni y Cu aleados por difusión, 0.6 %C	1120 °C-30 min 90%N ₂ -10%H ₂ +Q&T	-	900	-	35	17	[29]
Fe-1.4Cr-0.8Mo-1Ni-1Cu	4.2	Mezcla convencional 0.8 %C	1120 °C-30 min 90%N ₂ -10%H ₂ +SH	7.05	948	0.95	35	15.3	[22]
Fe-1.2Mo-1.4Ni-0.4Mn-1Cu	4	Prealeado, con Cu 0.7 %C	1120 °C-15 min 90%N ₂ -10%H ₂ +SH	7.00	945	0.8	-	-	[24]

1.2. ALEACIONES MAESTRAS EN ACEROS SINTERIZADOS

1.2.1. El concepto de aleación maestra

En el contexto de la metalurgia de polvos, una aleación maestra es un polvo con una alta concentración en elementos de aleación específicamente diseñado para ser añadido a un polvo base con el fin de proporcionar la composición química, el nivel de propiedades y la microestructura deseada tras la sinterización. La aleación maestra resulta un vehículo excelente para introducir elementos de aleación en aleaciones férreas, y en la última década, este método de aleación ha recibido un creciente interés en el ámbito de los aceros sinterizados. Principalmente, su auge está ligado a dos singularidades:

- La amplia *flexibilidad a la hora de seleccionar la composición química de la aleación*. Esto permite diseñar la aleación de manera específica para cumplir unos requerimientos determinados. Resulta especialmente interesante el hecho de que en forma de aleación maestra es posible incorporar elementos de alta afinidad por el oxígeno, como Mn, Si, Cr, que favorecen el mayor incremento de las propiedades (mayor templabilidad) al menor coste, pero cuyo uso en aceros sinterizados se ve limitado por la sensibilidad a la oxidación. La combinación de estos elementos en forma de prealeado con Fe y/o C minimiza estos problemas y potencia mejoras en el acero. Pero además, la elección de la composición de aleación maestra puede realizarse con el fin de promover su fusión y la formación de una fase líquida durante la sinterización, que acelere los procesos de difusión y densificación.
- La *posibilidad de mejorar las propiedades de los aceros sinterizados* obtenidos a partir de otros métodos de aleación, i.e. polvos prealeados o aleados por difusión. En concreto, el uso de aleaciones maestras no modifica la compresibilidad del polvo de hierro, y por tanto, permite hacer frente a la principal desventaja de los polvos de acero prealeados. Además, la lenta difusividad de los elementos de aleación (Ni, Mo) en aceros aleados por difusión se puede ver solventada con aleaciones maestras de bajo punto de fusión, que promuevan la aparición de una fase líquida con una buena distribución y que sirva de medio de transporte de los elementos durante la sinterización.

1.2.2. De las aleaciones maestras basadas en carburos a las aleaciones maestras de composición optimizada

Los esfuerzos por diseñar y optimizar la composición de las aleaciones maestras como vía de mejora, tanto del comportamiento mecánico como de la estabilidad dimensional de los aceros sinterizados ha sido motivo de investigación desde la década de los setenta. En la Figura I-2 se muestra una evolución temporal de las principales composiciones desarrolladas y su método de obtención. El desarrollo de aleaciones maestras se ha producido en dos etapas claramente diferenciadas, hasta mediados de la década de 1980 y a partir de 1990. La introducción del proceso de atomización para la fabricación de polvos de aleación maestra y el diseño de las composiciones a partir de softwares de cálculo termodinámico durante la última década han supuesto los dos principales impulsos en la evolución de las aleaciones maestras.

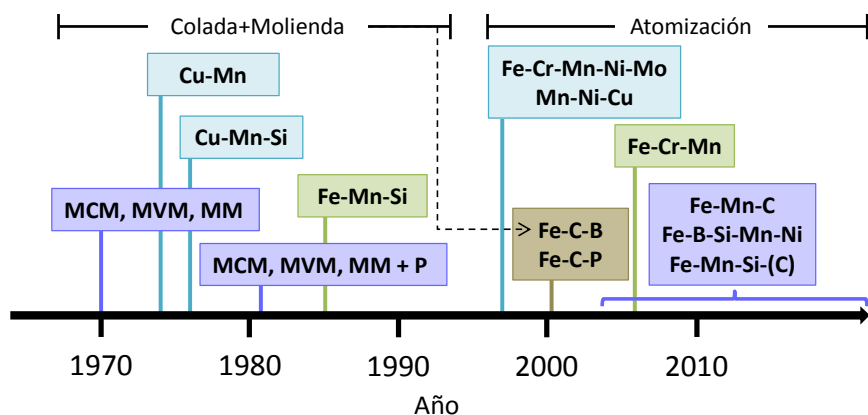


Figura I-2. Evolución temporal de las composiciones y métodos de fabricación de aleación maestra

A continuación se detallan las investigaciones más relevantes desde los años 70 hasta la actualidad, y los motivos que han propiciado el desarrollo de las aleaciones maestras actuales.

El concepto de aleación maestra surge en la década de 1970 como un método que posibilita la incorporación de elementos de aleación sensibles a la oxidación (Mn, Cr, Si, V) que resultan muy interesantes por su efecto en la templabilidad y bajo coste, basándose en el hecho de que en forma de prealeado y en combinación con Fe y/o C es posible reducir la actividad química de estos elementos [30-33]. Y particularmente en el caso del Mn es posible, además, disminuir las pérdidas por evaporación [33].

Las primeras aleaciones maestras están basadas en carburos [34-37] con un contenido de los mismos en torno al 80%, con el fin de ofrecer a los elementos de aleación la protección necesaria frente al oxígeno. Se desarrollan tres sistemas de aleación maestra: Mn-Cr-Mo (denominadas MCM), Mn-V-Mo (MVM) y Mn-Mo (MM) en combinación con Fe (~20-30 wt.%) y C (~5-7 wt.%), fabricadas mediante la fusión de todos los elementos en atmósfera controlada y un posterior proceso de molienda en un molino planetario. Para la sinterización de aceros modificados con estas aleaciones maestras, es necesaria la aplicación de una alta temperatura de sinterización (1280 °C) que permita disolver los carburos por completo y favorecer la difusión de los elementos de aleación. Además, tiene lugar la formación de una fase líquida de carácter transitorio como resultado de la reacción de ciertos carburos con fases metálicas en el rango de temperaturas entre 1050-1200°C que favorece la incorporación de los elementos de aleación al Fe. Esta fase líquida disuelve parcialmente el hierro e incrementa el volumen de líquido, y consecuentemente, la difusión [34]. Puesto que la fase líquida acelera los mecanismos de sinterización, se señala como la principal ventaja de este grupo de aleaciones maestras. La adición de 1-2 wt.% de estas aleaciones maestras a aceros Fe-C proporciona un adecuado nivel de propiedades, con valores de resistencia en el rango 600-750 MPa y de deformación 3-5 %, y valores superiores ~1000-1700 MPa de resistencia en combinación con 4-7 % de deformación si se aplica sinter-forjado o un ciclo doble prensado+doble sinterizado [34, 35].

A pesar del potencial de estas aleaciones maestras, su expansión industrial se ve frenada por la excesiva temperatura de sinterización y el alto desgaste que sufren los útiles de compactación, como consecuencia de la elevada dureza y angulosidad de las partículas de aleación maestra molidas. Como vía de mejora, se explora más adelante la adición de cantidades controladas de P y Cu en el acero [38-40] que permitan reducir la temperatura de sinterización a 1200 °C. Aunque se obtienen aceros con una variación dimensional próxima a cero, la mejora en las propiedades es prácticamente inexistente, y por tanto, no resulta una opción económicamente viable.

Aunque de estos primeros intentos no surgieron composiciones comerciales, los resultados obtenidos han proporcionado dos conclusiones esenciales, que han servido de base para el diseño de aleaciones maestras posteriores. En primer lugar, ponen de manifiesto la viabilidad de introducir elementos de aleación de alta afinidad por el oxígeno y bajo coste que mejoren las prestaciones de los aceros sinterizados. Y en segundo lugar, la ventaja de la formación de una fase

líquida de carácter transitorio que disminuya las distancias de difusión y acelere los mecanismos de transporte de masa durante la sinterización.

De manera paralela, a mediados de la década de los setenta, Fischmeister y Larsson [41] y Chen et al. [42, 43], desarrollaron aleaciones maestras base Cu, con la composición 50Cu-50Mn y Cu-3Mn-9Si (wt.%) respectivamente, específicamente diseñadas para promover la formación de una fase líquida. Ambas aleaciones maestras se obtienen por un proceso de colada y posterior molienda. La aleación maestra 50Cu-50Mn presenta un punto de fusión entre 890-940 °C, y la aleación Cu-3Mn-9Si en torno a 780 °C. El trabajo de ambos grupos de autores se centra en el estudio detallado de las características de las fases líquidas y la contribución a la difusión de los elementos de aleación desde la aleación maestra. Estos resultados refuerzan los beneficios de la formación de una fase líquida señalados por sus coetáneos. La idea de usar cobre como componente principal en la fase líquida se debe al uso extendido de este elemento como formador de fase líquida en aceros sinterizados de alta resistencia [42]. La principal característica del Cu es su capacidad para formar fase líquida a baja temperatura (1083 °C) y penetrar a través de los canales de poros y por borde de partícula, de manera que se obtienen altos grados de homogenización tras la sinterización [44-46]. Esta particularidad del Cu líquido, se observa incluso cuando se encuentra aleado con Mn y/o Si, de tal manera que se asegura un alto nivel de homogeneidad en el acero y una mayor templabilidad. La fase líquida creada a partir de las aleaciones maestras se distribuye rápidamente por la superficie de los polvos de Fe y facilita la incorporación de los elementos de aleación en el hierro, primero, mediante difusión por borde de grano y a continuación por difusión en volumen. Tras la sinterización, se observa una eficiente aleación de las partículas de hierro, enriquecidas especialmente en Si y Mn, y en menor medida por Cu, debido a la difusión más lenta de este elemento en la austenita. La aplicación de temperaturas de sinterización entre 1150-1250 °C es suficiente para alcanzar el grado de homogenización descrito y contribuir a aumentar la resistencia de los aceros.

De los intentos por introducir el Si en el sistema de aleación, destaca la aleación maestra Fe-41Mn-19Si desarrollada por Klein y colaboradores [47-49] en 1985. El Si es interesante pues combina un bajo coste y alto poder endurecedor. Comúnmente, se emplea en forma de ferroaleación, pero provoca una excesiva contracción tras la sinterización. Al incorporarlo en forma de aleación maestra junto con Mn y Fe, es posible la formación de una fase líquida transitoria, que

promueve una difusión más eficiente de los elementos de aleación y que además ayuda a superar los inconvenientes asociados a la capa de óxido superficial que cubre las partículas de aleación maestra. De hecho, la combinación de Fe-Mn-Si como formador de fase líquida será uno de los focos de interés en años posteriores [27, 28, 50-56].

Tras un abandono de casi una década, el interés por optimizar la composición de las aleaciones maestras se retoma a finales de los años 90, en parte, motivado por el exitoso desarrollo de las ferroaleaciones con Cr, Mn y Mo, que son implementadas en aceros sinterizados de alta resistencia en la industria del automóvil por la empresa *Stackpole Ltd* (Canadá) [57]. La búsqueda de nuevos sistemas de aleación de alta templabilidad y más económicos se convierte en la principal fuerza motriz de las investigaciones siguientes. En estos términos, es destacable el trabajo de búsqueda realizado por Mocarski et al. [58-60], en los sistemas Fe-Mn-Ni-Cr-Mo y Mn-Ni-Cu, de los que selecciona una serie de aleaciones maestras con puntos de fusión entre 900-1200 °C para procesarlas por atomización con gas (argón). Lo más interesante de estos estudios es el empleo de adiciones de Si y tierras raras a las fases líquidas para que actúen como eficientes agentes de mojado (agentes reductores). La incorporación de estos elementos provoca una mejora considerable de la mojabilidad, y en consecuencia, promueven una distribución de la fase líquida y una difusión más homogénea de los elementos en el acero. Los trabajos posteriores realizados por Castro et. al. [61] con el conjunto de aleaciones Fe-Mn-Ni-Cr-Mo, demuestran que en su extensión, el líquido (de carácter transitorio) es capaz de disolver Fe y proteger así de la oxidación a los elementos de aleación. La composición del líquido cambia continuamente y el proceso de aleación ocurre de forma efectiva, hasta que el líquido se consume por completo. A partir de este punto, la homogenización tiene lugar en estado sólido.

Uno de los principales hitos en el desarrollo de las aleaciones maestras se produce en 2006, de la mano de *IPS Steel Powders AB* (Suecia) con el desarrollo de la aleación maestra Fe-10Cr-10Mn (wt.%) atomizada en keroseno [62, 63]. Aunque dicha aleación contiene carbono en su composición, no es tan dura ni abrasiva como para disminuir la elevada compresibilidad de los polvos base Fe a los que se añaden. Y además, la atomización con keroseno brinda la protección necesaria frente a la oxidación y favorece la formación de una capa de carbono en la superficie de las partículas de aleación maestra, lo que reduce considerablemente la tendencia a la oxidación del Cr y Mn durante la sinterización [63]. De hecho, esta característica hace posible la sinterización de

aceros modificados con esta aleación maestra en atmósferas estándares, aunque la aplicación de alta temperatura es imprescindible para favorecer la difusión de los elementos de aleación y la homogenización en el acero.

Durante la década de los 2000 hasta la actualidad, se produce una escalada de desarrollos de composiciones de aleaciones maestras basadas en diversos sistemas (con Mn, Si, P, B, etc.), diseñadas fundamentalmente con dos fines: bien la mejora de fases líquidas ya existentes o bien la búsqueda de nuevos sistemas de aleación que cumplan los requisitos de costes y prestaciones actuales.

Del primer grupo, aquellas diseñadas con el fin de mejorar fases líquidas implementadas, destacan las aleaciones Fe-B-C [64] y Fe-P-C(-Cu) [65, 66], que tratan de optimizar la relación de contenido carbono-boro o carbono-fósforo para obtener la mejor combinación de resistencia, ductilidad y densificación en el acero. La adición controlada de B o P favorece la formación de una fase líquida que acelera los procesos de densificación y da lugar a densidades en el rango de 95-100%. Sin embargo, una excesiva formación de fase líquida da lugar a la segregación de fases frágiles en los bordes de grano que degradan las propiedades del material. Este comportamiento puede ser controlado con la correcta combinación de estos elementos con carbono en la proporción adecuada [67-72]. En la Tabla I-2 se muestran las características de estas aleaciones maestras y los principales efectos al incorporarlas a aceros sinterizados.

Por otro lado, en los últimos años se han realizado avances de gran importancia en la búsqueda de nuevos sistemas de aleación de bajo punto de fusión, que combinen bajo coste (materias primas más baratas), alta templabilidad y den lugar a la formación de una fase líquida que favorezca la distribución de los elementos de aleación. Sistemas con Mn o la combinación Mn-Si [25, 26, 55, 73] han sido el principal foco de interés de estas investigaciones. El uso de softwares de cálculo termodinámico ha simplificado la búsqueda en sistemas complejos (ternarios, cuaternarios, etc.) y ha permitido el diseño de composiciones con las temperaturas térmicas (rangos de fusión, temperatura de liquidus) adecuadas. Una descripción detallada de estos estudios se recoge a continuación.

Tabla I-2. Resultados de las investigaciones realizadas con las aleaciones maestras Fe-B-C y Fe-P-C

Sistema	Detalles	Características del proceso de sinterización	Ref.
Fe-B-C	Fe-3.3B-4C Fe-1.7B-4.4C Colada+molienda <25 μm $T_{\text{fusión}}=1175-1185$ $^{\circ}\text{C}$ Fe, Fe ₂ B, Fe ₃ (B,C)	<ul style="list-style-type: none"> Al añadir la aleación maestra a un polvo base Fe prealeado con Mo, se produce difusión de B y C hacia el interior de las partículas de hierro prealeado con Mo y difusión del Mo hacia los bordes de grano. La fase líquida se produce por la reacción eutéctica $\gamma\text{-Fe}+(\text{Fe},\text{Mo})_2\text{B}+(\text{Fe},\text{Mo})_3(\text{B},\text{C})\rightarrow\text{L}$ La fase líquida disuelve Fe y Mo y actúa de vehículo para la rápida difusión El reordenamiento de las partículas provoca densificación, que es más pronunciada con mayores contenidos de aleación maestra Además, en el sistema Fe-Mo-C existe la reacción eutéctica $\gamma\text{-Fe}+\text{Mo}_2\text{B}+\text{Fe}_3\text{C}\rightarrow\text{L}$, y dada la presencia de Fe₃C en la aleación, se genera una segunda fase líquida que contribuye a la densificación 	[64]
Fe-P-C Fe-P-C- Cu	Atomización en agua $T_{\text{fusión}}<1250$ $^{\circ}\text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> Contenidos en P<0.6 wt.% combinados con contenidos en carbono iguales superiores al de P proporcionan las mejores propiedades La presencia de Cu y P ofrece las ventajas de la fase líquida transitoria y la permanente. Se alcanzan densidades relativas por encima de 97% Es necesario la aplicación de un tratamiento de decarburización para eliminar los precipitados de Fe₃P y Fe₃C del borde de grano que degradan las propiedades 	[65, 66]

1.2.3. Desarrollo de la composición de la aleación maestra formadora de fase líquida

El avance de la última década en el ámbito de las aleaciones maestras ha estado íntimamente ligado a cálculos computacionales, realizados con el software termodinámico ThermoCalc y cinético DICTRA [74-77]. Ambos programas están basados en el método CALHAD (*CALculation PHase Diagrams*), que ofrece una

descripción termodinámica usando modelos analíticos de la energía de Gibbs de las fases que toma de datos experimentales, parámetros de movilidad, modelos teóricos, etc. recogidos en bases de datos. De esta manera, es posible hallar el diagrama de fases de sistemas complejos extrapolando los datos de los sistemas, generalmente, binarios o ternarios disponibles.

La búsqueda sistemática de composiciones eutécticas a partir de diagramas de fases fue por primera vez planteada por Du y Morral [79], en el sistema quinario Fe-Cr-Mo-V-C. La metodología desarrollada se basa en la combinación de la proyección de las líneas univariantes de liquidus, en un diagrama composición-composición y en un diagrama temperatura-composición. A modo de ejemplo, la Figura I-3 muestra una representación de la metodología seguida para un sistema ternario A-B-C, con las

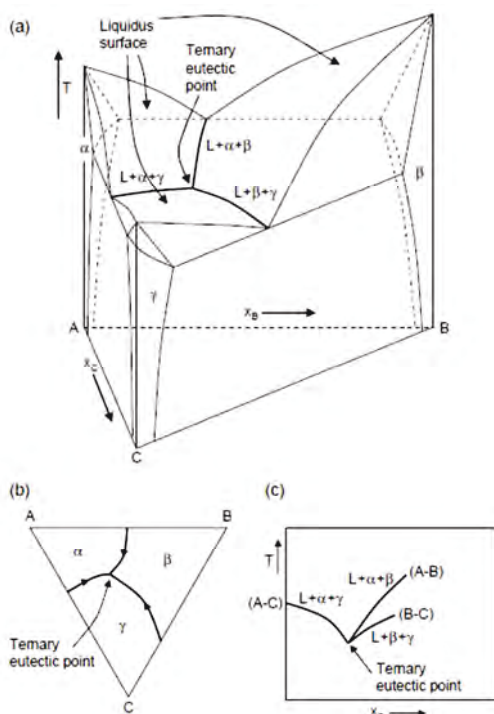


Figura I-3. (a) Diagrama de fases de un sistema ternario, (b) proyección de las líneas univariantes de liquidus en un diagrama composición-composición y (c) en un diagrama temperatura-composición [78]

dos proyecciones mencionadas donde se identifica un punto eutéctico en el punto de intersección de tres líneas univariantes. Si se extrapola este resultado a un sistema de n componentes, un punto eutéctico quedará definido por la intersección de n líneas univariantes que queden por encima de este punto. Más adelante, Gómez-Acebo et al. [78] aplican esta metodología en el sistema Fe-Cr-Mn-Mo-C, y al conjunto de sistemas binarios, ternarios y cuaternarios que derivan de él. Además, completan el estudio con la validación experimental de las temperaturas, mediante análisis térmico diferencial (DTA) y metalografía de las composiciones eutécticas

seleccionadas en forma de lingotes. El mínimo eutéctico del sistema quinario lo identifican en 1036 °C, con la reacción $\text{Fe} + \text{M}_3\text{C} + \text{M}_2\text{C} + \text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{L}$.

A partir de estos cálculos, se identifica un eutéctico en el sistema ternario Fe-Mn-C a 1077 °C según la reacción: $\gamma + M_3C \rightarrow L$, y que resulta especialmente interesante pues favorece la formación de fase líquida por debajo de la temperatura típica de sinterización ($T < 1120$ °C). Trabajos posteriores de Castro y colaboradores [25, 26, 73, 80] ponen de manifiesto el potencial de esta composición en forma de aleación maestra atomizada, con la composición Fe-35Mn-4.4C (wt.%). El alto contenido en carbono proporciona la protección necesaria frente a la oxidación. Además, durante la sinterización de aceros modificados con esta aleación maestra se genera una fase líquida de carácter transitorio con cierta capacidad de extensión sobre las partículas de Fe. Esta característica es beneficiosa, pues con la ferroaleación con Mn (comúnmente utilizada) la fase líquida se genera por encima de la temperatura de sinterización. En forma de aleación maestra el Mn ve considerablemente reducido su presión de vapor, en torno a un orden de magnitud menor que la del Mn puro. Aunque de esta manera es posible limitar las pérdidas por evaporación, la sublimación del Mn se produce a temperaturas ligeramente superiores (a 800 °C) y propicia la distribución beneficiosa de dicho elemento en fase vapor. El estudio recogido en [26] detalla las propiedades de aceros sinterizados con adición de la aleación maestra Fe-Mn-C, para obtener un acero de composición final Fe-1.5Mn-0.37C y Fe-1.5Mn-0.67C (wt.%). Tras un proceso de sinterización a 1120 °C-1h en N_2-H_2 , se obtienen valores de resistencia deformación de 580 MPa y 6 % en el caso del acero con 0.37 wt.%C, y de 740 MPa y 4.8 % para el de mayor contenido en carbono.

De manera análoga, Sarasola et al. [81, 82] aplican la metodología sistemática de búsqueda en el sistema Fe-B-Si-Mn-Ni, en el que identifican dos composiciones con bajo punto de fusión y estudian la sinterabilidad de aceros en presencia de estas aleaciones maestras, en el rango de temperaturas 1120-1280 °C. Durante el calentamiento, se observa una difusión previa de los elementos de aleación a las partículas de Fe, antes de que se produzca la fase líquida. Esta difusión mejora con la aparición de una fase líquida transitoria así como la distribución de los precipitados que se forman, y más adelante con la fase líquida permanente que además promueve la eficiente densificación. Se obtienen aceros de elevada templabilidad, altas densidades $\sim 7.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ y propiedades en el rango de 500-1250 MPa de resistencia y 4-22 % de deformación [81]. Dichas propiedades pueden ajustarse con la adecuada combinación de la cantidad maestra, composición del polvo base y las condiciones de sinterización [81, 83].

Más recientemente, Oro et al. [28, 54] estudian los aspectos termodinámicos en el sistema Fe-Mn-Si(-C) a partir de diversas proyecciones de liquidus. Seleccionan dos composiciones con un punto de fusión por debajo de 1120 °C: la eutéctica Fe-38Mn-11Si ($T_{\text{fusión}}=1016$ °C) y la composición con fusión incongruente Fe-39Mn-11Si-0.3C ($T_{\text{liquidus}}=998$ °C, $\Delta T=38$ °C). Durante el estudio con ThermoCalc, determinan la modificación que produce en las temperaturas de liquidus y solidus de las composiciones al variar el contenido de cada elemento de aleación. En ese sentido, el C es el elemento más crítico, pues un aumento del mismo por encima de 1.5 wt.% provoca un aumento excesivo de la T_{liquidus} [54].

De manera complementaria, proponen un estudio macroscópico de la mojabilidad e infiltración de las fases líquidas diseñadas sobre sustratos de Fe y bajo atmósferas de diferente poder reductor [54, 84]. Estos estudios ponen de relieve el elevado carácter disolutivo de las fases líquidas diseñadas, que además se corrobora con un estudio cinético mediante el software DICTRA. La presencia de estos procesos disolutivos es beneficiosa para la mejora del mojado sobre las partículas de Fe. Sin embargo, la principal limitación práctica de estas aleaciones es su baja (casi inexistente) capacidad de distribución. Las microestructuras de los aceros modificados con las aleaciones maestras Mn-Si ilustran el reducido grado de homogeneización que se alcanza, incluso a alta temperatura (1250 °C), donde la formación de martensita es fácilmente distinguible en las zonas con mayor concentración de elementos de aleación [27]. Bajo condiciones estándares de sinterización (1120-1250 °C, 30min en N_2-H_2), los aceros modificados con 4 wt.% de las aleaciones Mn-Si desarrolladas se alcanzan valores de resistencia de 600-700 MPa, deformación 1-3 %, dureza 200-350 HV10 y energía de impacto 10-35 J [27, 55].

En base a lo aquí descrito y, de cara a diseñar nuevas fases líquidas con propiedades específicas y adaptadas a las necesidades actuales, la combinación de cálculos termodinámicos y cinéticos con la validación experimental de la propiedades de la fase líquida es una herramienta de alto potencial, y que puede ser aplicado a cualquier sistema deseado.

1.3. SINTERIZACIÓN DE ACEROS CON FASE LÍQUIDA

1.3.1. Aspectos generales

La sinterización con fase líquida es una variante del proceso convencional de sinterización en estado sólido que implica la coexistencia de una fase líquida y partículas sólidas durante un tiempo concreto en la etapa de sinterización.

Generalmente, la formación de la fase líquida se promueve a partir de la mezcla de polvos de diferente composición química, bien con la adición de un componente con un punto de fusión por debajo del componente principal o bien por reacción eutéctica entre componentes. Según la relación de solubilidad que presenten las fases, se genera una fase líquida de carácter permanente o transitorio, cuya composición cambia a lo largo del proceso de sinterización y se consume por solución sólida en el sólido [85-87]. Sin embargo, el uso de la fase líquida no está exclusivamente limitado a estas configuraciones. Existen otras posibilidades, entre las que destaca la sinterización supersolidus [88-91], que se lleva a cabo a partir de polvos prealeados (o mezcla de polvos prealeados), a una temperatura intermedia entre la temperatura de solidus y la de liquidus, de tal manera que el líquido se forma en el interior de las partículas y provoca su fragmentación. Por otro lado destaca la sinterización reactiva [92-95], en la que la fase líquida se crea a partir de la fusión de un producto de reacción, por ejemplo, un intermetálico formado por interdifusión entre los componentes.

En cualquiera de sus variantes, la principal ventaja del empleo de una fase líquida durante la sinterización es la activación de los mecanismos de sinterización, ya que el transporte de masa es considerablemente más rápido en la fase líquida que en fase sólida. La fase líquida reduce la fricción entre las partículas sólidas y provoca su reordenamiento, lo que en definitiva, promueve la rápida densificación y eliminación de la porosidad. Además, la fase líquida favorece la rápida aleación de las partículas sólidas y en algunos sistemas concretos (sistemas con Cu [96], Mo [97], Mo-B [69, 70], Mn-Si [28], entre otros) puede actuar como vía eficiente de distribución de elementos de aleación y homogenización en el acero.

Sin embargo, el grado en el que estas mejoras se alcanzan depende de un gran número de parámetros y factores, como el grado de reacción entre las fases, la mojabilidad de la fase líquida, el volumen de líquido, cambios en la composición de las fases, etc. Este elevado número de variables dificulta el control del progreso de la sinterización y el grado de densificación que tiene lugar. A

menudo, se observan contracciones excesivas o dilataciones pronunciadas y formación de porosidad, que ponen en riesgo la estabilidad dimensional de los componentes sinterizados. De hecho, el estudio de los parámetros que condicionan el control dimensional en aceros sinterizados con fase líquida es uno de los aspectos que reciben más atención en la actualidad. Más adelante, se hace un estudio detallado de los principales parámetros termodinámicos y cinéticos que condicionan el comportamiento de un sistema sólido-líquido durante un proceso de sinterización.

Los mecanismos de evolución y formación de la microestructura varían notablemente de unos sistemas a otros, según el grado de solubilidad entre las fases y el tipo de fase líquida formada. En sistemas ferrosos convencionales de fase líquida como W-Fe-Ni y no ferrosos W-Ni, WC-Co, TiC-Ni, Cu-Sn [98-100], el sólido presenta una alta solubilidad en el líquido, mientras que la solubilidad del líquido en el sólido es limitada o inexistente. Esta relación de solubilidad, denominada comúnmente relación unipolar [101-103], es la responsable de favorecer el carácter permanente del líquido. El líquido creado moja el sólido y se distribuye sobre su superficie, de tal manera que penetra entre las partículas sólidas disolviendo en parte las mismas y favoreciendo la formación de una estructura de partículas sólidas perfectamente recubiertas de líquido. A partir de este momento, se desencadenan una serie de mecanismos que ocurren de manera simultánea y que contribuyen a la densificación de la estructura. En esta variante clásica de los sistemas sinterizados con fase líquida, se distinguen tres etapas, según el mecanismo de densificación dominante en cada una de ellas [85, 87, 99, 100, 104-106]:

- (1) La primera etapa se caracteriza por una rápida y elevada densificación que tiene lugar como consecuencia de las fuerzas capilares ejercidas por el líquido sobre las partículas sólidas. Estas se encuentran embebidas en el líquido lo que facilita su movilidad, su reordenamiento y la eliminación progresiva de la porosidad. El reordenamiento de las partículas es el mecanismo que favorece el mayor grado de densificación durante todo el proceso de sinterización, sin embargo es necesaria la presencia de un líquido con buena mojabilidad que favorezca la presencia de una fuerza capilar compresiva que atraiga las partículas sólidas entre sí. Para ello, es esencial la presencia de un líquido con una buena mojabilidad. La relación entre el ángulo de mojado y la posibilidad de densificación se representa en la Figura I-4, donde la situación “a” es la que favorece la mayor atracción entre las partículas (valores de ángulo de contacto bajos) y mayores grados

de contracción, mientras que la situación opuesta c provoca la separación de las mismas y el hinchamiento en el sistema.

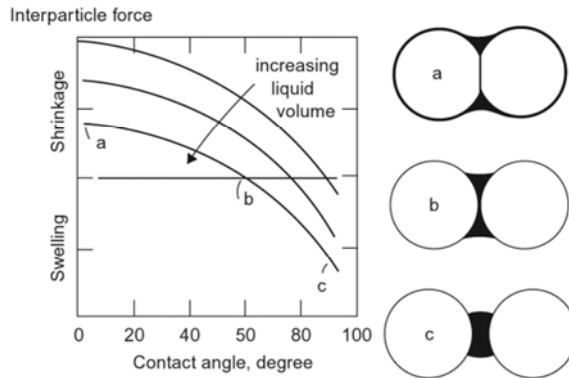


Figura 1-4. Esquema de la relación entre la mojabilidad y la capacidad de densificación en un sistema sólido-líquido: (a) representa una excelente mojabilidad y (c) la falta de mojabilidad, (b) es un estadio intermedio [87]

En algunos sistemas, es posible alcanzar el 100% de densidad en tan sólo unos minutos mediante este mecanismo, si la cantidad de fase líquida presente es suficiente (30 vol%). Además, la capacidad de reordenamiento de las partículas está igualmente condicionada por la morfología y tamaño de las partículas sólidas, densidad en verde (grado de interconexión entre las partículas sólidas), volumen de fase líquida, etc. A medida que se sucede el reordenamiento de las partículas, la viscosidad del compacto aumenta y la velocidad de densificación disminuye.

- (2) De manera simultánea, los fenómenos de solución-precipitación tienen lugar, sin embargo no cobran protagonismo hasta que la cinética de la densificación es lo suficientemente lenta. La principal característica de esta etapa es la modificación de la morfología y el tamaño de las partículas sólidas, fundamentalmente a través de tres mecanismos de transporte de masa que favorecen el crecimiento progresivo de las partículas más grandes a expensas de las más pequeñas, y que son: disolución, difusión y precipitación. En primer lugar, se produce la disolución del sólido en el líquido, que preferentemente comienza por zonas convexas o bajo compresión y las partículas o granos más pequeños, lo que genera un gradiente de concentraciones en el líquido.

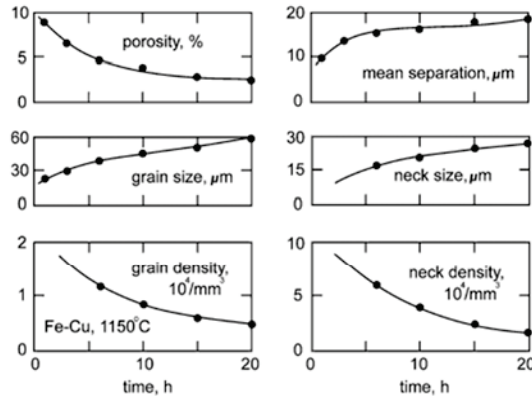


Figura I-5. Cambios apreciados durante la etapa de solución-precipitación de un sistema Fe-20%Cu sinterizado a 1150 °C [99]

Esta situación favorece el transporte de materia hacia las partículas más grandes donde se produce la precipitación. El resultado neto es un engrosamiento y redondeamiento de las partículas grandes. En la Figura I-5 se representan los cambios apreciados en la segunda etapa de la sinterización de Fe-20%Cu a 1150 °C. Los mecanismos de solución-precipitación provocan cambios en la densidad, tamaño y forma de los granos y crecimiento de cuellos. Sin embargo, estos mecanismos no sólo modifican la estructura sólida, sino que contribuyen a la densificación, ya que promueven un empaquetamiento más ajustado de las partículas (asistido por el fenómeno denominado acomodación de grano) y la eliminación de la porosidad. En general, la densificación en esta etapa está controlada por la cinética de la difusión del sólido en el líquido, y puede expresarse en función de la contracción que tiene lugar (medida como el cambio en la longitud dividido por la longitud inicial) [107, 108]:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^3 = g_1 \delta \Omega \gamma D C \frac{t}{RTG^4} \quad (1.1)$$

donde δ es el espesor de líquido entre las partículas, Ω el volumen atómico, γ la energía interfacial líquido-vapor, D la difusividad del sólido en el líquido, C la concentración de sólido en el líquido, t el tiempo, R es la constante de los gases ideales, T la temperatura, G el tamaño de grano que cambia con el tiempo (generalmente según $G^3 \sim t$) y g_1 una constante numérica de valor ~ 192 . Aunque alternativamente, la densificación puede estar controlada por la reacción de precipitación, y entonces vendrá dada por la expresión [107, 108]:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2 = g_2 k \Omega \gamma C \frac{t}{RTG^2} \quad (1.2)$$

donde k es una constante cinética y g_2 una constante numérica de valor 16.

Datos experimentales realizados con Fe-20Cu o W-20Ni [87, 98, 107] corroboran la dependencia predicha de la contracción con la raíz cúbica del tiempo, en especial en los primeros instantes de la etapa. De manera análoga, otros fenómenos que tienen lugar en esta etapa, como el crecimiento de los cuellos, de los granos, la coalescencia de partículas, etc. se han modelizado mediante expresiones matemáticas que se recogen en [87].

- (3) En la última etapa, el sistema está compuesto por un esqueleto sólido y rígido (que limita la rápida densificación) y por la presencia de poros aislados (porosidad <8%). La microestructura tiende a alcanzar el estado de mínima energía en esta etapa. Los mecanismos de difusión en estado sólido son los encargados de favorecer el crecimiento de grano y eliminación de la porosidad hasta la densificación final. La velocidad de densificación en esta etapa viene dada por [87]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{12D_s C \Omega}{RTG^2} \beta \left\{ \frac{4\gamma}{d} - P_G \right\} \quad (1.3)$$

donde D_s es la velocidad de difusión del sólido en el líquido, C la solubilidad del sólido en el líquido, Ω el volumen atómico, R es la constante de los gases ideales, G el tamaño de grano, d el tamaño de poro, γ la energía interfacial líquido-vapor y P_G la presión de gas en el poro y β un factor de densidad de la porosidad.

1.3.1.1. Diferencias microestructurales en presencia de una fase líquida transitoria

El conjunto de procesos recogidos anteriormente y que describen la evolución microestructural durante la sinterización de sistemas con fase líquida permanente, no puede aplicarse en el caso de fases líquidas transitorias como Fe-Cu-(C) (bajos contenidos de Cu, < 9wt.%) [96], Fe-Ti [95], Fe-Mo-C [97, 109], Fe-P [110], etc., por diversos motivos. En primer lugar, debido a la presencia de un cierto grado de intersolubilidad entre las fases. La fase líquida es soluble en el sólido y se consume progresivamente mediante solución sólida en el Fe. Por tanto, la activación de la sinterización sólo es posible durante los primeros momentos de la sinterización y la homogenización final del acero se produce en estado sólido. Pero además, la cantidad de fase líquida que se forma es muy

inferior a la de los sistemas convencionales, las partículas sólidas de Fe son considerablemente mayores y la rigidez del sistema es mucho más elevada (ya que se alcanzan mayores densidades en verde). Estas características llevan a una situación en la que es imposible que se produzca la rápida densificación por el mecanismo de reordenamiento de las partículas [87, 110, 111].

El mayor beneficio en el uso de fases líquidas transitorias es la rápida aleación y el alto grado de homogenización que promueven. Sin embargo, el proceso de homogenización (y por tanto la evolución microestructural) depende de la solubilidad entre las fases y la mojabilidad de la fase líquida.

Danninger describe cualitativamente en [111] varios escenarios posibles, según el tipo de sistema de partida. En sistemas en los que el líquido presenta una adecuada mojabilidad y se forma a partir del componente de menor punto de fusión, divide la evolución microestructural en tres etapas, que se presentan en la Figura I-6:

- Fusión de las partículas formadoras de líquido B.
- Distribución del líquido, a través de capilares disponibles y por borde de grano, lo que reduce notablemente las distancias de difusión (estadio *b* de la Figura I-6) y promueve la homogenización intergranular. La infiltración del líquido es muy rápida, y se completa antes de que líquido se consuma.

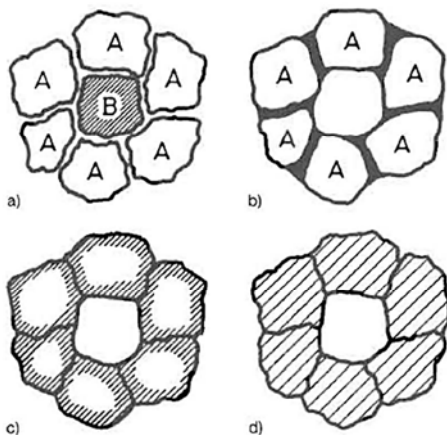


Figura I-6. Evolución microestructural en presencia de una fase líquida transitoria [111]

- Difusión de los átomos de B desde los borde de grano en el sólido A, favoreciendo un mayor grado de homogenización (intragranular) y la desaparición de la fase líquida del sistema por solución sólida (estadio c y d de la Figura I-6). El gradiente de concentración formado es la principal fuerza motriz para la densificación.

Sin embargo, en el caso de la formación de la fase líquida por interdifusión (reacción eutéctica), el volumen de fase líquida creada es menor y se limita a las zonas de contacto entre componentes. El líquido se consume por solución sólida antes de que

pueda distribuirse, lo que favorece un enriquecimiento de las zonas próximas al lugar donde se ha creado la fase líquida y una limitada penetración por borde de grano. En definitiva, esto supone un menor grado de homogenización. Por otro lado, una mala mojabilidad del líquido impide la penetración del líquido por borde de grano. La velocidad de homogenización es considerablemente más lenta y depende de la cinética de difusión del líquido en el sólido [86, 111].

Estos procesos de distribución y difusión tienen como consecuencia la concurrencia de dos efectos. En sistemas con Cu [45, 112], Mo-C [16, 97], Mn(-Si-C) [28, 55, 61] se observa un fenómeno puntual de hinchamiento tras la formación del líquido, asociado a la penetración del líquido por borde de partícula (y borde de grano) y su difusión en el sólido [85, 113]. Este fenómeno no tiene por qué considerarse negativo, si permite (como en el caso del Cu) contrarrestar la contracción natural del Fe durante el ciclo de sinterización y asegurar así un cambio dimensional final cercano a cero. Sin embargo, la magnitud de este cambio dimensional presenta una alta sensibilidad al volumen de fase líquida creada, la mojabilidad de la fase líquida y a las condiciones de sinterización. En general, se observa que velocidades de calentamiento más lentas mejoran la difusividad, pero favorecen un mayor grado de hinchamiento y reducen el volumen de fase líquida. Partículas de bajo punto de fusión gruesas inducen un hinchamiento puntual más pronunciado y aumentan el volumen de fase líquida local [85, 87, 110]. Esta cantidad de variables dificulta el control de la estabilidad dimensional y las tolerancias del componente sinterizado. De la misma manera, las características de la fase líquida y su interacción con el sólido (grado de reactividad, mojabilidad, capacidad de infiltración) son factores de control cruciales de este efecto, pero los trabajos en esta dirección son prácticamente inexistentes. Únicamente, como se ha descrito anteriormente (*epígrafe 1.2.3*), en el campo de las aleaciones maestras formadoras de fase líquida, se han incluido recientemente estudios de reactividad, mojabilidad y capacidad de distribución del líquido como factores determinantes del comportamiento del sistema durante la sinterización, y por tanto, del diseño de fases líquidas [28, 54, 84].

Por otro lado, el segundo efecto característico de estos sistemas con fases líquidas transitorias es la generación de porosidad secundaria en el lugar donde se encontraban las partículas del formador de fase líquida [44, 111, 113-115]. Las características de este sistema, como el carácter transitorio de la fase líquida, menor volumen de líquido formado, la menor movilidad de las partículas sólidas, etc. imposibilitan su eliminación durante el ciclo de sinterización. La

presencia de estos poros afecta negativamente la respuesta mecánica del sinterizado, en especial la ductilidad, y por ello, resulta importante minimizar el tamaño de los poros secundarios mediante la adición del componente formador de fase líquida en su forma más fina posible.

La modelización matemática de los fenómenos que tienen lugar durante la sinterización con fases líquidas transitorias es muy escasa. Savitskii et al. [85, 116] propusieron la expresión:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + fC(1 - \varepsilon_0) \quad (1.4)$$

para cuantificar la porosidad ε en un sistema con una alta solubilidad del líquido en el sólido en función de la porosidad inicial ε_0 , la fracción en volumen de formador de fase líquida C y la fracción f de líquido disuelto. En los mismos términos, también cuantificaron el grado de densificación como:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = 1 - (1 - fC)^{-1/3} \quad (1.5)$$

de tal manera que un valor negativo de esta expresión indica hinchamiento en el sistema.

1.3.2. Factores termodinámicos y cinéticos en un sistema sólido-líquido

1.3.2.1. Solubilidad entre las fases

La condición de solubilidad entre las fases es determinante para el progreso de la sinterización. El grado en el que ocurre la cadena de fenómenos de reordenamiento de las partículas sólidas, densificación, solución-precipitación, o el volumen de líquido formado, el tiempo de permanencia de la fase líquida están directamente asociados al grado de solubilidad entre las fases. A una determinada temperatura, la solubilidad en el sistema puede expresarse según el ratio de solubilidad S_R , que se calcula como el cociente entre cada una de las solubilidades [85, 99]:

$$S_R = \frac{S_{S \rightarrow L}}{S_{L \rightarrow S}} \quad (1.6)$$

donde $S_{S \rightarrow L}$ representa la solubilidad del sólido en el líquido y $S_{L \rightarrow S}$ la solubilidad del líquido en el sólido a la temperatura seleccionada.

En el caso de sistemas sinterizados con fase líquida permanente, la relación de solubilidades es determinante en la evolución de la sinterización ya que condiciona el fenómeno de reordenamiento y por tanto el grado de densificación alcanzado. Una condición de solubilidad unipolar ($S_R \gg 1$) como la representada en la Figura I-7.a, es decir, con una elevada solubilidad del sólido en el líquido y una limitada solubilidad del líquido en el sólido, es la condición ideal para promover la densificación durante la sinterización. A medida que se invierte esta condición, se reduce la capacidad de densificación del sistema y, en el caso de fases líquidas transitorias en el que la solubilidad del líquido en el sólido es considerable, se dan las condiciones para el hinchamiento. Dicha relación entre solubilidad y la densificación en el sistema se representa de manera esquemática en la Figura I-7.b.

En la Tabla I-3 se recoge, además, un conjunto de sistemas féreos de la literatura donde se muestra la influencia del ratio de solubilidad en el comportamiento del acero durante la sinterización, contracción o dilatación observado durante la sinterización. Únicamente, sistemas como Fe-B o Fe-Ti con $S > 1$, dan lugar a una contracción tras la sinterización.

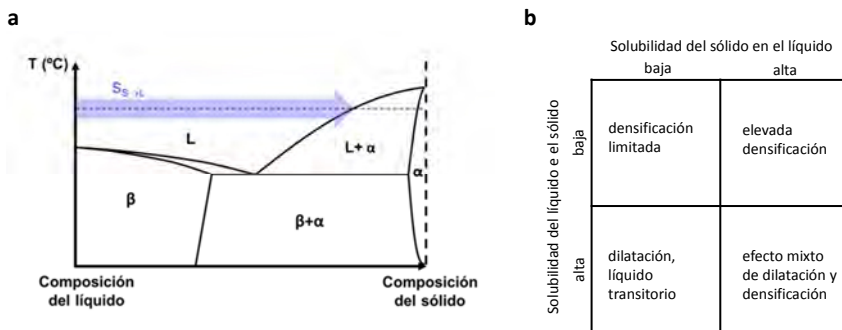


Figura I-7. (a) Representación de un diagrama de fases con una solubilidad unipolar y (b) relación entre la condición de solubilidad y la tendencia a la densificación/hinchamiento [99]

Tabla I-3. Efecto de la solubilidad en el comportamiento durante la sinterización de sistemas féreos [85]

Sistema	Ratio de solubilidad	Comportamiento
Fe-Al	0.02	dilatación
Fe-B	7	contracción
Fe-Cu	0.07	dilatación
Fe-Sn	0.01	dilatación
Fe-Ti	3	contracción

1.3.2.2. Mojabilidad y propagación de la fase líquida

1. Descripción del ángulo de contacto

La mojabilidad es la capacidad de un líquido para propagarse y extenderse sobre la superficie de una fase sólida. El principal parámetro que caracteriza la mojabilidad de un líquido es el ángulo de contacto θ formado entre el líquido y el sólido.

Como muestra el esquema de la Figura I-8, en un proceso de mojado se ven involucradas tres fases: sólido (S), líquido (L) y vapor (V). El ángulo formado entre la interfase sólido-líquido y la tangente a la interfase líquido-vapor en el punto triple define el ángulo de contacto θ .

La magnitud del ángulo de contacto depende del balance de las energías interfaciales presentes: energía interfacial sólido-líquido γ_{SL} , líquido-vapor γ_{LV} y sólido-vapor γ_{SV} . Valores de ángulo de contacto mayores de 90° proporcionan condiciones de no mojado, mientras que valores menores de 90° se relacionan con condiciones de mojado y favorecen la extensión del líquido sobre la superficie sólida.

En el caso más sencillo, donde el sólido es rígido y homogéneo y no existe

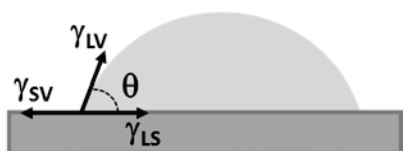


Figura I-8. Representación del proceso de mojado de una gota sobre un sustrato sólido, en ausencia de interacción entre las fases

interacción entre las fases, el ángulo de contacto θ se define a partir del equilibrio entre las energías interfaciales. Si se consideran las componentes horizontales, se llega a la ecuación de Young [117]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.7)$$

Según esta expresión, para que se produzca un mojado efectivo del líquido y $\theta < 90^\circ$, la diferencia $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ debe ser positiva. A partir de esta ecuación se pueden definir otros parámetros habitualmente utilizados en la caracterización del fenómeno de mojado, como el trabajo de adhesión (W_{AD}) o el parámetro de esparcimiento (S), cuyas ecuaciones y características se recogen en la Tabla I-4.

Tabla I-4. Ecuaciones de trabajo de adhesión (W_{AD}) y el parámetro de esparcimiento (S)

Ecuación	Descripción	Ref.
$W_{AD} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta)$	Caracteriza la estabilidad termodinámica de la intercara sólido/líquido	[118, 119]
$S = \gamma_{LV}(\cos \theta - 1)$	Determina la extensión espontánea del líquido: <ul style="list-style-type: none"> ▪ si $S > 0$, el líquido se extiende por completo ▪ si $S < 0$, el líquido no se extiende y forma gota 	[118]

Sin embargo, en la mayoría de los sistemas sólido-líquido a altas temperaturas, la extensión de líquido va acompañada de fenómenos de disolución, reacción, precipitación, etc. que favorecen la modificación (geométrica y composicional) de la intercara. Por tanto, los supuestos de la ecuación de Young no son aplicables en estos casos. Un equilibrio de las energías debería tener en cuenta las componentes verticales y la deformación en el sólido como consecuencia de la formación de un cráter, tal y como se esquematiza en la Figura I-9. El equilibrio entre las tres energías interfaciales y los ángulos formados entre las mismas se expresa por tanto a través de la ecuación de Smith [118]:

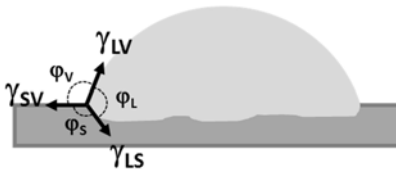


Figura I-9. Representación del proceso de mojado de una gota sobre un sustrato sólido en presencia de interacción entre las fases

$$\frac{\gamma_{SV}}{\sin \phi_L} = \frac{\gamma_{SL}}{\sin \phi_v} = \frac{\gamma_{LV}}{\sin \phi_s} \quad (1.8)$$

II. Cinética del proceso de mojado

Las ecuaciones anteriores evidencian la estrecha dependencia que existe entre el ángulo de contacto y las reacciones que tienen lugar en la intercara. Durante un proceso de mojado real, la cinética de extensión del líquido sobre la superficie sólida varía en relación con el grado de interacción entre las fases. En sistemas inertes (donde no existe solubilidad entre las fases) la evolución del mojado es radicalmente diferente a la observada en sistemas reactivos, cuya cinética está condicionada por los fenómenos de disolución y reacción. Este

hecho ha suscitado una gran variedad de trabajos científicos encaminados a identificar las fuerzas motrices del mojado en cada tipo de sistema.

En sistemas inertes, la intercara sólido-líquido no sufre ninguna modificación durante el proceso mojado y la extensión del líquido se produce paralelamente a la superficie del sólido. Bajo condiciones de mojado, la cinética de la extensión está condicionada por la tensión superficial y la viscosidad del líquido [117, 120-122]. En ausencia de reacción entre las fases, la viscosidad es la principal fuerza motriz/limitadora del mojado, ya que en gotas pequeñas se desprecia la influencia de la gravedad. La viscosidad se opone a la extensión del líquido principalmente de dos maneras: aumentando la fricción en la línea de intersección de las tres fases presentes (línea de avance de la gota) o incrementando las fuerzas de cohesión en el líquido. En general, se observan cinéticas muy elevadas en sistemas inertes, ej. mojado de Ag o Cu sobre metales refractarios W, Mo [123], o Ni-Si sobre SiC [124] y el mojado se completa en pocos segundos. En presencia de un líquido de baja viscosidad ($\eta \sim 10^{-3}$ Pa·s), el mojado se produce en 10^{-1} - 10^{-2} s mientras que con líquidos viscosos ($\eta > 10$ Pa·s) en 10^2 s [118].

Junto a los trabajos experimentales, el mojado y su cinética en sistemas inertes han sido extensamente estudiados desde un punto de vista teórico, mediante modelos matemáticos y simulaciones, recogidas en [118, 119, 125, 126]. La velocidad de avance del líquido se expresa generalmente a partir del cambio del radio de la gota $R(t)$ con el tiempo, según la ley de potencias:

$$R \sim t^\alpha \quad (1.9)$$

conocida como la ley de Tanner y donde α depende de la fuerza motriz actuando en cada sistema. $\alpha=1/10$ según el modelo hidrodinámico que considera las fuerzas viscosas como la principal fuerza motriz del mojado; en cambio $\alpha=1/7$ si es la fricción en la línea triple, según el modelo de cinética molecular [127]. Sin embargo, experimentalmente se han observado valores de α diferentes a los propuestos por las simulaciones. Algunos de ellos se recogen en [119, 125].

El estudio de la cinética en sistemas reactivos es notablemente más complejo, ya que entran en juego las modificaciones de la intercara como resultado de la reacción entre las fases. Dentro de este grupo se distinguen sistemas puramente disolutivos, como AgCu-Cu [128], SnBi-Bi [129-131], Cu-Si [132, 133]; y sistemas en los que tras la disolución se forma un producto reacción en la intercara, como en los sistemas metálicos Al-Ni [134], Sn-Fe, Pb-Fe [135], Sn-Au [136, 137], y que

es especialmente característico de los sistemas metal-cerámico, como el mojado de los binarios CuSi [138], NiSi o AlSi [120] sobre carbono vítreo.

A diferencia de los sistemas inertes, la cinética de mojado en sistemas reactivos es significativamente más lenta, en el rango de 10^2 - 10^4 s. Si se consideran sistemas puramente disolutivos, la extensión del líquido se produce en tres regímenes de velocidad bien diferenciados [128, 132, 133, 139, 140], que se representan en la Figura I-10.

Durante los primeros instantes del proceso, las reacciones entre las fases son casi inexistentes, por lo que el mojado evoluciona rápidamente. De hecho, esta primera etapa guarda mucha similitud con el mojado en sistemas inertes, ya que tiene lugar en los primeros $\sim 10^{-2}$ s y no produce cambios en la intercara sólido/líquido (extensión plana). A partir de esta primera etapa no reactiva, la cinética se ralentiza considerablemente y los fenómenos de disolución se convierten en la principal fuerza motriz de la evolución del mojado.

Así, en la segunda etapa, la intercara sólido-líquido deja de ser plana y los fenómenos de disolución promueven la formación de un cráter en el sólido y el aumento del volumen de líquido. La cinética en esta etapa está principalmente limitada por la difusión de los átomos de soluto en el líquido. Los procesos de disolución aumentan la superficie de contacto entre el sólido y el líquido y favorecen la disolución de barreras interfaciales en la superficie sólida (óxidos, heterogeneidades, etc.). Además, los flujos de convección (flujos de Marangoni), provocados por la diferencia de composición entre la superficie y la base de la gota, favorecen la renovación del líquido cercano a la intercara y promueven la continuidad de la disolución y la extensión del líquido [133].

La última etapa es el estado de equilibrio, que se alcanza con la saturación del líquido en la zona cercana a la intercara. Evidencias de estas etapas se han observado experimentalmente en los sistemas Cu-Si [132, 133], Sn-Bi [129] y AgCu-Cu [128].



Figura I-10. Etapas del proceso de mojado en un sistema puramente disolutivo: etapa reactiva, (ii) etapa disolutiva y (iii) estado de equilibrio [140]

Una modificación de estos procesos tiene lugar cuando la reacción entre las fases da lugar a la precipitación de un nuevo componente en la intercara. La cinética en estos sistemas está controlada por la difusión de los reactivos hasta la intercara y/o las velocidades de las reacciones locales que tienen lugar [117, 118, 120, 127]. En la mayoría de los casos, se persigue la formación de una “nueva intercara” que mejora la mala mojabilidad que existe entre el líquido y el sustrato de partida, como es el caso de la formación de SiC entre el líquido y sustrato, en el sistema Si-C.

La descripción teórica de los procesos de difusión, disolución, precipitación, etc. es el principal reto del desarrollo de modelos matemáticos satisfactorios y simulaciones precisas en sistemas reactivos. La modelización de una línea de contacto entre dos fases que se encuentra en continuo movimiento y con cambios de composición resulta muy compleja. Aunque la literatura al respecto es muy extensa, hasta la fecha sólo existen descripciones teóricas [117, 120, 131, 139-142] y simulaciones atomísticas [123, 127, 143-145] de la cinética de alguna de las etapas del mojado. Pero ninguno de ellas proporciona una modelización completa del proceso de disolución/reacción. Además, hoy en día siguen existiendo discrepancias en relación a los mecanismos que gobiernan la cinética del proceso [127, 139, 143, 144]. Existen modelos que asumen la cinética de reacción como la fuerza motriz dominante de la cinética de mojado y otros modelos que asumen que la difusión de los reactivos gobierna la cinética del avance del líquido.

Por otro lado, para sistemas puramente disolutivos existen modelos que asumen que la disolución es la principal fuerza motriz cinética, y predicen la combinación de cinco o incluso siete leyes de potencias diferentes para estimar la cinética completa del proceso [127, 144]. En la Tabla I-5 se recogen algunos de los modelos más relevantes. Sin embargo, es necesario apuntar que en la actualidad la principal vía de desarrollo de modelos más precisos es posible gracias la combinación de la simulación atómica (que aporta la resolución necesaria para explorar las modificaciones de la intercara) y trabajos experimentales. Los últimos avances pueden encontrarse en [144, 146, 147] para sistemas reactivos y en [148] para sistemas puramente disolutivos.

Tabla I-5. Ecuaciones matemáticas que describen la cinética del proceso de mojado en sistemas reactivos

Autores	Ecuación	Hipótesis y descripción	Ref.
Mortensen et al.	$R \sim t^{1/4}$	Sistemas reactivos controlados por la difusión del soluto a la línea triple, asumiendo mojado isoterma	[141]
Yost et al.	$R \sim t$	Sistemas reactivos controlados por la cinética de reacción en la línea triple	[142]
Eustathopoulos y co-autores	$R \sim t$	Modelo semi-empírico en sistemas reactivos controlados por la cinética de reacción en la línea triple. Contrastado en sistemas metal-cerámico: Al-C, CuAgTi-alúmina	[117, 120]
Yost et al.	$R \sim \exp(t)$	Modelo semi-empírico, cinética de la disolución en sistemas disolutivos. Contrastado en el sistema Bi-Sn	[131]

III. Factores que condicionan la evolución del mojado

La evolución del ángulo de contacto está íntimamente ligado a las características del sistema sólido-líquido y a las condiciones que le rodean (temperatura, atmósfera, etc.). En la Tabla I-6 se muestran los principales factores que modifican los valores del ángulo de contacto durante un proceso de mojado.

En el caso particular de las fases líquidas para la sinterización de aceros, es necesario destacar los fenómenos que determinan las condiciones iniciales sobre las que se va a desarrollar el mojado:

- *La solubilidad entre las fases.* A las temperaturas típicas de sinterización, los sistemas ferrosos presentan una condición de intersolubilidad entre las fases, y en muchas ocasiones, esta condición viene dada por una alta solubilidad del líquido en el sólido, lo cual difiere de la condición unipolar de solubilidad de sistemas convencionales de sinterización con fase líquida, ej. W-Ni, W-Fe-Ni, WC-Co [99]. Esta condición determina, por tanto, el grado de modificación de la intercara (difusión, disolución, precipitación de nuevas fases sólidas, etc.) y las propiedades de la fase líquida.

- *Las características de la superficie del sólido.* Los polvos base Fe atomizados presentan una capa nanométrica de óxido de hierro superficial de baja estabilidad, ~4nm en polvos atomizados en gas [149, 150] y ~6-7 nm para polvos de acero atomizados en agua [151-153], y además, en el caso de polvos prealeados, esta capa está interrumpida por inclusiones de óxidos ricos en elementos de alta afinidad por el oxígeno (Cr,Mn,Si) [152-154]. Estos óxidos superficiales actúan como barreras para la difusión y el mojado [118]. Aunque la sinterización se lleve a cabo bajo condiciones reductoras (atmósfera, grafito en mezcla) [109, 113, 155], es necesario señalar que en aquellas zonas donde la reducción no haya sido eficiente existirán condiciones de no mojado puntuales.
- *La composición del líquido.* La composición del líquido condiciona los procesos de disolución y la tendencia termodinámica a formar intermetálicos o fases sólidas en la intercara. Algunos autores señalan las ventajas de añadir elementos de alta afinidad por el oxígeno (ej. Si) que actúan como efectivos agentes de mojado [156, 157].

Tabla I-6. Principales factores que condicionan el mojado en un sistema sólido/líquido (adaptado de [119, 126])

Factor	Parámetros principales
Características de la fase sólida	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rugosidad ▪ Presencia de óxidos superficiales ▪ Porosidad
Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Modifica la viscosidad, tensiones superficiales, etc. ▪ Aumenta la solubilidad entre las fases ▪ Modifica la naturaleza de los óxidos superficiales ▪ Modifica la velocidad de las reacciones
Atmósfera	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Modifica la $p(\text{O}_2)$ ▪ Se producen reacciones con las fases
Características de la fase líquida	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Viscosidad, tensión superficial, densidad ▪ Masa de la gota ▪ Solubilidad con el sólido ▪ Presencia de elementos de elevada afinidad por el oxígeno

A pesar de la importancia de estas cuestiones, en el ámbito de los sistemas férreos los estudios macroscópicos de mojado, de los fenómenos subyacentes y su cinética no son muy numerosos. En su mayoría, los trabajos existentes están basados en metales líquidos como Ag o Pb, aleaciones de bajo punto de fusión para *brazing*, soldadura, etc. sobre sustratos de hierro o inoxidables [118, 143, 157-159].

Y en particular, en el caso de aceros para sinterización con fase líquida, los trabajos en esta dirección son inexistentes, y se limitan a los estudios recientes realizados por Oro et al. [54, 84] con aleaciones maestras FeMnSi y Cu líquido sobre sustratos de Fe y FeC.

En la Tabla I-7 se resumen las principales contribuciones realizadas en este ámbito, que han apuntado alguna de las claves de la interacción sólido-líquido a alta temperatura.

En general, todos los trabajos coinciden en tres hechos:

- 1) que la eliminación previa (aunque sea parcial) de los óxidos superficiales (tanto en el sustrato como en el líquido) es una condición necesaria para que tenga lugar el mojado,
- 2) que bajo condiciones reductoras (atmósfera de H_2 o C en el sustrato) se produce la reducción más significativa de los valores de ángulo de contacto
- 3) que la presencia de fenómenos disolutivos es beneficiosa para la evolución del mojado, bien porque modifique el balance de energías o favorezca la disolución de la capa de óxido.

Tabla I-7. Principales resultados de los ensayos de mojado realizados con sistemas férreos

Sistema líquido-sólido	Condiciones	Características	Ref.
Pb y Pb-Li sobre FeCr	T= 400 °C Atmósferas: vacío, He-H ₂ Estudio mojado: gota sésil pendiente	<ul style="list-style-type: none"> La capa de óxido del sustrato FeCr condiciona la evolución del mojado. Únicamente bajo condiciones reductoras el Pb líquido presenta $\theta < 90^\circ$. La adición de Li al líquido permite la obtención de $\theta < 90^\circ$, incluso en ausencia de agentes reductores debido a que Li actúa de agente reductor local por un proceso de quimisorción en la intercara líquido/óxido. 	[157]
Pb y Pb-Bi sobre Fe	T= 400-900 °C, hasta 30h Atmósferas: vacío, He, He-H ₂	<ul style="list-style-type: none"> Es un sistema con una baja solubilidad entre las fases. Bajo condiciones reductoras se obtiene un mojado adecuado de las aleaciones sobre los sustratos: 40-50° sobre Fe y 60-65° sobre FeCr. Bajo condiciones no reductoras el líquido es capaz de penetrar por defectos superficiales (poros, microgrietas, etc.). 	[118, 159]
Pb y Pb-Bi sobre FeCr	Estudio mojado: gota sésil pendiente		
Cu-Ag sobre acero inoxidable	T= 800-900 °C, 30 min Atmósfera: vacío Estudio mojado: gota sésil clásica	<ul style="list-style-type: none"> Los valores iniciales de θ son mayores de 120° y su evolución hacia menores ángulos requiere una previa reducción de la capa de óxido del sustrato. Se distinguen dos etapas en el proceso de mojado: la primera etapa está controlada por el mecanismo de reducción que provoca una fuerte reducción de θ y la segunda etapa caracterizada por los procesos disolutivos que permiten una reducción más significativa. 	[158]
Sn-Ag-Bi sobre FeNi	T= 250-450 °C, 1 h Atmósfera: Ar-H ₂ Estudio mojado: gota sésil transferida	<ul style="list-style-type: none"> Los valores de θ dependen de la temperatura de ensayo: a 250 °C, $\theta = 70-85^\circ$ y a 450 °C, $\theta = 50-65^\circ$. Se trata de un sistema reactivo en el que la cinética del mojado está controlado por las reacciones que tienen lugar en la intercara Tras 10 s, la capa de producto reactivo formado en la intercara ancla el avance del líquido y detiene el mojado 	[143]
Fe-Mn-Si y Cu sobre Fe	T= 1120 °C, 1 h Atmósfera: N ₂ -H ₂ , Ar	<ul style="list-style-type: none"> La presencia de agentes reductores en la atmósfera (H₂) o en el sustrato (C) modifican radicalmente la mojabilidad de los líquidos. En el caso del Cu, se observa un cambio de 110° (Ar sobre Fe) a ~0° (con H₂ o C). 	[54, 84]
Cu sobre FeC	Estudio mojado: gota sésil clásica	<ul style="list-style-type: none"> La reactividad de las fases FeMnSi, que da lugar a un mojado puramente disolutivo, favorece la disolución de la capa de óxido de Fe superficial en ausencia de agentes reductores y la mejora del mojado. 	

IV. Métodos experimentales para la medida del ángulo de contacto

Entre los métodos existentes, el método de la gota sésil es el más generalizado para la medida macroscópica de ángulos de contacto. Por su simplicidad de uso y versatilidad a la hora de elegir condiciones de medida (presión, temperatura, atmósfera), materiales, etc. se aplica tanto en el estudio de sistemas inertes como reactivos. Este método permite monitorizar el proceso de mojado de una gota depositada sobre un sustrato sólido horizontal. Generalmente, se toman imágenes del perfil gota/sustrato a través de cámaras (laterales o cenitales) que posteriormente se combinan con ajustes matemáticos para obtener los valores del ángulo de contacto del proceso.

En este método, existen diferentes configuraciones del par el sólido-líquido. En la Figura I-11 se muestran esquemáticamente algunas de las más utilizadas: la clásica (conf. I) en la que la gota se forma directamente sobre el sustrato, la de gota pendiente (conf. II) en la que la gota que se deposita sobre el mismo a través de un fino capilar y la gota transferida (conf. III) en la que la gota se forma en un sustrato inferior inerte y se acerca hasta otro sustrato superior reactivo con el fin de evitar interacciones durante el ciclo de calentamiento. La precisión de los resultados con este método depende de factores experimentales como la preparación de la superficie sólida o los ajustes de la iluminación, contraste, etc. durante la captura de imágenes [126, 160-162].

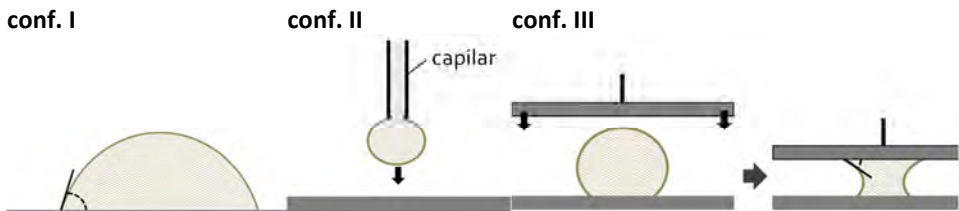


Figura I-11. Posibles configuraciones del método de la gota sésil para la medida del ángulo de contacto

1.3.2.3. Distribución de la fase líquida

En un sistema poroso, un líquido con una buena mojabilidad tiende a ocupar la configuración de menor energía, y por tanto, tiende a penetrar y distribuirse por los canales de poros disponibles, especialmente, los poros de menor diámetro donde la capilaridad es mayor.

Atendiendo a la mecánica de fluidos, el fenómeno de capilaridad se define como la habilidad de un fluido para fluir por un conducto (capilar) sin ayuda de fuerzas externas. Si se representa la ascensión de un líquido de viscosidad η por un capilar de radio r tal y como muestra la Figura I-12, la velocidad de ascensión puede expresarse según la ley de Poiseuille [163]:

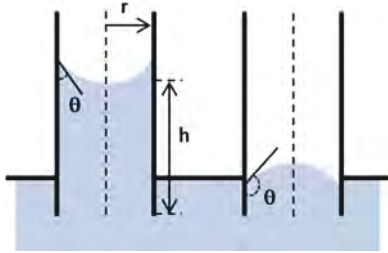


Figura I-12. Representación de la ascensión de un líquido por un capilar (adaptado de [164])

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta h} \quad (1.10)$$

donde h es la altura alcanzada por el líquido, t el tiempo y ΔP es la diferencia de presión que provoca la ascensión del líquido, que a su vez puede expresarse como la diferencia entre el peso de la columna de agua y la fuerza de ascensión:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r} - \rho gh \quad (1.11)$$

donde γ_{LV} es la tensión superficial del líquido y θ el ángulo de contacto formado entre el líquido y el sólido.

Al integrar la ecuación de Poiseuille (1.10), la máxima altura alcanzada por el líquido viene dada por la expresión de Washburn [163]:

$$h^2 = \frac{r\gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} t \quad (1.12)$$

Esta expresión describe tanto el ascenso como el descenso del líquido, ya que depende del ángulo de contacto presente. Únicamente para $\theta < 90^\circ$, el fluido será capaz de ascender y la altura alcanzada será mayor cuanto menor sea el diámetro del capilar. Cualquier factor que modifique la energía superficial o el ángulo de contacto como heterogeneidades en el sólido, reactividad del líquido, reacción con la atmósfera, temperatura, etc. provoca una modificación en el alcance del líquido.

Al trasladar esta expresión a un sistema poroso real, el régimen de velocidad o ascenso calculado no es del todo preciso debido a diversas razones. En primer lugar, un compacto poroso está formado por una red de canales de poros interconectados y no cilíndricos, con morfologías y tamaños muy variados, en los que las fuerzas capilares varían localmente. En segundo lugar, dicha expresión contempla una infiltración no reactiva (sin interacción ni solubilidad entre las

fases) y que únicamente está controlada por fuerzas viscosas. Sin embargo, trabajos experimentales basados en los sistemas Si-C [165, 166] y NiSi-C [167], y más recientemente, sistemas férreos FeMnSi-Fe [54, 84], prueban que la reactividad entre las fases es un factor condicionante del avance y velocidad de penetración del líquido en los canales de poros. Así, en el sistema Si-C [165] el avance del líquido está controlado por la cinética de reacción entre el líquido y el sólido, lo que provoca una fuerte reducción en la velocidad de penetración (100 veces menor) con respecto a la teórica, controlada por fuerzas viscosas.

Los primeros intentos teóricos para describir la infiltración en sistemas reactivos se basaban exclusivamente en fuerzas viscosas y en el efecto del cierre de la porosidad detrás del frente de avance debido al engrosamiento del compuesto de reacción formado [168, 169]. Sin embargo, modelos más recientes basados en simulación mediante dinámica molecular, han permitido ajustar a un modelo el efecto la disolución o de la variación de los valores ángulo de contacto [167, 170] durante el proceso de penetración.

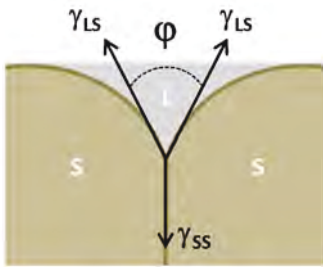


Figura I-13. Representación del ángulo diedro en un sistema sólido-líquido (adaptado de [99])

Junto con el fenómeno de infiltración, bajo condiciones de mojado, el líquido tiende a atacar el borde grano con el fin de reducir la energía superficial del sistema. En la Figura I-13 se representa el equilibrio de energías que se produce en un borde de grano (representado como la intersección de dos partículas sólidas adyacentes) en presencia de un líquido que moja el sólido. El ángulo formado entre las dos tensiones interfaciales líquido-sólido se denomina ángulo diedro. Este parámetro, junto con el ángulo de contacto, determina la

extensión del líquido y su capacidad para penetrar por borde de grano. El ángulo diedro φ se calcula a partir del balance de energía interfaciales [99]:

$$\cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \frac{\gamma_{SS}}{2\gamma_{SL}} \quad (1.13)$$

donde γ_{SS} es la energía interfacial sólido-sólido y γ_{LS} es la energía interfacial líquido-sólido. Valores suficientemente altos del ratio γ_{SS}/γ_{LS} (>1.8) dan lugar a valores de ángulo diedro cercano a 0° que favorecen la penetración del líquido por borde de grano. Cualquier modificación en las energías interfaciales tiene un efecto directo sobre el ángulo diedro, i.e. los procesos disolutivos. Estos

provocan un descenso de la energía interfacial sólido-líquido hasta que se alcanza un equilibrio, lo que provoca cambios en los valores del ángulo diedro durante el proceso. Estos cambios se han documentado en sistemas convencionales de sinterización con fase líquida, como W-Ni [171].

Los valores de ángulo diedro junto con los valores de ángulo de contacto son indicativos de la capacidad de densificación del sistema sólido-líquido. En general, valores bajos de ambos parámetros son necesarios para densificar el sistema ya que promueven una extensión mayor del líquido y la aparición de fuerzas capilares.

1.3.3. Sinterización de aceros con fases líquidas transitorias

1.3.3.1. El Cu como formador de fase líquida

El Cu es uno de los elementos de aleación con mayor aplicación en el campo de los aceros sinterizados. Aspectos como el elevado efecto endurecedor que proporciona (por solución sólida substitucional o endurecimiento por precipitación) y su baja sensibilidad a la oxidación que permite su sinterización en las mismas condiciones que las del Fe han favorecido su uso extendido desde la década de 1960 [10, 12, 86, 94, 110, 115, 172]. En particular, esta última característica ha propiciado en gran parte su desarrollo frente a otros elementos como Mn, Si, Cr, V ampliamente utilizados en aceros convencionales pero que en forma de polvo ven restringido su uso debido a su alta afinidad por el oxígeno.

Pero, sin duda, la principal ventaja del Cu es la formación de la fase líquida a la que da lugar. El Cu funde a 1083 °C por debajo de las temperaturas típicas de sinterización (1120-1250 °C) y promueve la aparición de una fase líquida de bajo poder disolutivo. A la temperatura de sinterización 1120 °C, la máxima solubilidad del Cu en el Fe es ~9 wt.%, de tal manera que contenidos en Cu por debajo de dicho valor dan lugar a la formación de fase líquida de carácter transitorio. En aceros sinterizados, los contenidos en Cu se encuentran en el rango 1-4 wt.%.

El Cu líquido tiende a distribuirse rápidamente por los canales de poros disponibles y penetra entre partículas y por borde de grano, desde donde difunde y se consume por solución sólida en el Fe. Esta situación mejora las condiciones para la difusión (distancias más cortas) y fomenta altos grados de homogeneidad en el acero sinterizado, pero da lugar a la generación de porosidad secundaria. El Cu se añade en forma de partículas finas para minimizar el efecto de dicha porosidad en las propiedades del acero [44, 172].

Sin embargo, el aspecto más negativo de la incorporación de Cu a un sistema ferroso es la dilatación puntual que tiene lugar en el acero tras la formación del líquido. Aunque este fenómeno ayuda a contrarrestar la contracción del Fe durante la sinterización, pone a menudo en riesgo la robustez dimensional de los componentes. Debido a la importancia tecnológica de dicho efecto, las investigaciones en esta dirección han sido muy numerosas desde finales de los años 60. En un primer momento Bockstiegel [173] asoció este hinchamiento a la elevada difusión en volumen del Cu en la red del Fe, sin embargo cálculos teóricos posteriores demostraron que la cinética de expansión era demasiado rápida para deberse únicamente a dicho transporte de masa [174]. Los trabajos de dilatometría y metalográficos realizados en sistemas Fe-Cu [45, 46, 96, 174-176] corroboraron que la rápida penetración del líquido por borde de grano y su difusión por borde de grano son los principales causantes del hinchamiento. Kaysser et al. [45] realizaron un estudio cuantitativo de la contribución de cada uno de estos fenómenos, y determinaron que durante los primeros instantes de la sinterización (8 min) la penetración del Cu líquido era el mecanismo dominante y que, tras 1 h de sinterización, la difusión del Cu era responsable del 50 % de la magnitud de la expansión.

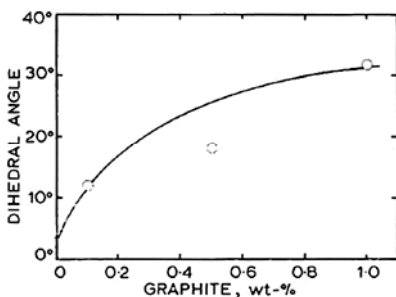


Figura I-14. Ángulo diedro vs. wt.% C en el sistema Fe-10%Cu-C sinterizado a 1140 °C-1h [96]

En presencia de carbono en el sistema, es posible reducir el fenómeno de dilatación del Cu [112] y este efecto es más pronunciado según aumenta el contenido de carbono. Los primeros resultados en el sistema Fe-C-Cu sugirieron que este efecto beneficioso se debía a la reducción de la solubilidad del Cu en γ -Fe cuando el C está presente [177]. Sin embargo, la modificación en la solubilidad no es suficiente para explicar la menor expansión. Trabajos posteriores

asociaron este efecto a cambios en la capacidad de penetración del Cu líquido, que se ve notablemente reducida en presencia de C [96, 174, 178-180]. Berner et al. [174] detectaron un incremento en los valores de ángulo diedro a 1180 °C, desde 30° en el sistema Fe-Cu hasta 45° en un acero con 1.2 wt.%C. Asociaron estos mayores valores de ángulo diedro a una peor mojabilidad del Cu sobre las partículas de hierro en presencia de C lo que provocaba una menor penetración del Cu por borde de grano. Jamil et al. [96] a partir un análisis metalográfico

sobre aceros Fe-10Cu-C (wt.%), con contenidos en carbono 0-1 wt.% y sinterizados a 1140 °C-1h, determinaron valores de ángulo diedro $\sim 32^\circ$, considerablemente mayores que los 3° del sistema Fe-Cu, tal y como se representa en la Figura I-4. Según estos autores, el hecho de que el carbono aumente el valor del ángulo diedro y con ello disminuya la penetración de la fase líquida en borde de grano reduce la principal causa de hinchamiento, y en definitiva, favorece la reducción del cambio dimensional en el acero.

Sin embargo, no existen estudios macroscópicos experimentales de la mojabilidad del Cu sobre Fe hasta el año 2011. Oro et al. [28, 54, 84] realizaron diversos ensayos de mojado de Cu líquido sobre sustratos base Fe (Fe y Fe-0.5C, wt%) densos y porosos (con la porosidad superficial cerrada mecánicamente). En ellos, se muestra por primera vez un cambio en la mojabilidad del Cu según las condiciones de sinterización utilizadas. Es importante mencionar que hasta este momento, en ninguna de las investigaciones anteriores se especificaba la atmósfera de sinterización utilizada. Los trabajos de Oro et al. muestran que únicamente en ausencia de agentes reductores (H_2 de la atmósfera o C en el

sólido) se obtienen condiciones de no mojado, con valores de ángulo de contacto en torno a 120° C, y que provocarían un hinchamiento en el acero. Por el contrario, bajo condiciones reductoras en las que es posible la reducción de los óxidos superficiales que actúan de barrera para el mojado, el Cu líquido presenta una excelente mojabilidad. La Figura I-15

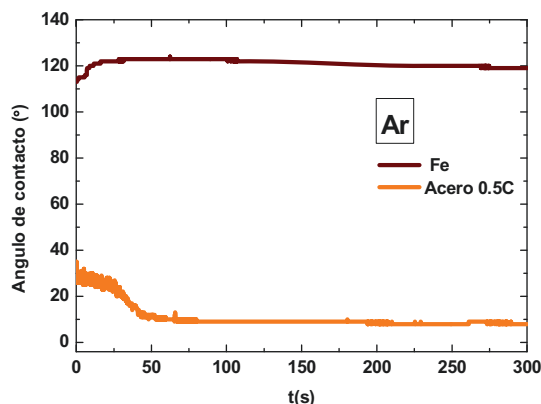


Figura I-15. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo de Cu líquido sobre sustratos densos de Fe y Fe-0.5C [54]

ilustra el cambio de mojabilidad del Cu en Ar, sobre un sustrato de Fe y Fe-C mediante la representación de la evolución del ángulo de contacto con el tiempo [54]. En presencia de C en el sustrato, se observan valores de θ muy por debajo de 90° durante todo el ensayo. Por tanto, al contrario de lo que se sostenía hasta ahora, esta mejora tan pronunciada de la mojabilidad del Cu aportada por el C podría explicar la reducción del fenómeno de hinchamiento en el sistema Fe-Cu-C.

1.3.3.2. Otros formadores de fase líquida transitoria

Como se ha comentado anteriormente, la principal peculiaridad del Cu es su capacidad para formar fase líquida a baja temperatura y la elevada capacidad de distribución del líquido formado. Esta característica lo diferencia de aquellos sistemas en los que la fase líquida se produce por interdifusión de los elementos con la matriz base Fe. Este es el caso del Fe-C-Mo [86, 97, 181] en el que el alcance de la fase líquida se encuentra considerablemente más restringido y se consume antes de poder continuar su avance, puesto que los volúmenes de fase líquida formada son inferiores. La formación de fase líquida en este sistema es posible debida a la rápida difusión del C en el Mo, que da lugar a la formación del carburo Mo_2C en el interior de la partícula y a la difusión de Fe para formar el carburo M_6C en la superficie. La fase líquida se forma por reacción entre el carburo M_6C y la austenita que lo rodea a aproximadamente 1230 °C. Para contenidos en C ~ 0.7 wt.%, el líquido se forma por encima de 1240 °C. En un acero Fe-1.5Mn-0.7C (wt.%), tras la formación del líquido se detecta un descenso en los valores de densidad desde 7.22 a 7.15 g·cm⁻³, como resultado de la expansión que provoca la penetración del líquido formado en los contactos entre partículas más cercanas. Este efecto es semejante al hinchamiento del Cu [45], explicado en el apartado anterior.

A diferencia de las fases líquidas creadas por interdifusión entre componentes, el Cu posee unas características excelentes para actuar como vehículo de transporte y de distribución de elementos de aleación en el acero. Su elevada capacidad de penetración y la reducción de las distancias para la difusión posibilitan una distribución más homogénea de los elementos de aleación.

Estos efectos beneficiosos han sido recogidos en sistemas férreos con las aleaciones maestras Cu-Mn [41] y Cu-Mn-Si [42, 43], sin embargo, las posibilidades de diseño con el Cu como componente principal son muy amplias. Por ejemplo, la aleación de Cu con otros elementos de elevada templabilidad, como Ni, o con aquellos que además presenten un bajo coste, como Mn, Cr o Si, para formar una aleación maestra de bajo punto de fusión, asegura, además de un alto grado de homogenización sin necesidad de aplicar altas temperaturas de sinterización, una mejora de la templabilidad en el acero.

REFERENCIAS

1. J.M. Torralba and M. Campos, *Toward high performance in Powder Metallurgy*. Revista de Metalurgia, 2014. vol. 50 (2).

2. P. Lindskog, *The future of ferrous PM in Europe*. Powder Metallurgy, 2004. vol. 47 (1): pp. 6-9.
3. P. García, M. Campos and J.M. Torralba, *Dimensional consistency achieved in high-performance synchronizing hubs*. Revista de Metalurgia, 2013. vol. 49 (1): pp. 55-64.
4. U. Engström, C. Larsson and R. Frykholm. *Cost effective material for heat treated gear applications*. in *EuroPM 2011: Congress & Exhibition, Barcelona, Spain, EPMA*. 2011.
5. L. Blanco, M. Campos, J.M. Torralba and D. Klint, *Quantitative evaluation of porosity effects in sintered and heat treated high performance steels*. Powder Metallurgy, 2005. vol. 48 (4): pp. 315-322.
6. M. Dlapka, H. Danninger, C. Gierl and B. Lindqvist, *Defining the pores in PM components*. Metal Powder Report, 2010. vol. 65 (2): pp. 30-33.
7. H. Danninger, G. Jangg, B. Weiss and R. Stickler, *Microstructure and mechanical properties of sintered iron Part I: Basic considerations and review of literature*. Powder Metallurgy International, 1993. vol. 25 (3): pp. 111-117.
8. H. Danninger, G. Janng, B. Weiss and R. Stickler, *Microstructure and mechanical properties of sintered iron Part II: Experimental study*. Powder Metallurgy International, 1993. vol. 25 (4): pp. 170-173.
9. J. Tengzelius. *Advances in Steel Powders for High Performance PM Parts*. in *Powder Metallurgy Conference, PMAsia 2005, Shanghai*. 2005.
10. J.M. Torralba, R. De Oro and M. Campos. *From sintered iron to high performance PM steels*. in *Materials science forum*. 2011: Trans Tech Publ.
11. M. Campos, L. Blanco, J. Sicre-Artalejo and J.M. Torralba, *Aceros de baja aleación y alto rendimiento*. Revista de Metalurgia, 2008. vol. 44 (1): pp. 5-12.
12. K. Narasimhan, *Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy*. Materials Chemistry and Physics, 2001. vol. 67 (1): pp. 56-65.
13. H. Danninger, *New material systems and manufacturing techniques for high strength sintered precision parts*, in *Materials Science Forum*. 2003. pp. 115-122.
14. P. Lindskog. *The history of Distaloy*. 2013. EuroPM 2013: Congress & Exhibition, Göteborg, Sweden, EPMA.
15. Höganäs, *Iron and steel powders for sintered components. Product data handbook: powder grades & sintered properties*. 2002, Höganäs, Sweden: Höganäs AB.
16. H. Danninger, R. Pötttschacher, S. Bradac, A. Šalák and J. Seyrkammer, *Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders*. Powder Metallurgy, 2005. vol. 48 (1): pp. 23-32.
17. N. Nandivada, D. Milligan, A. Klekovkin, Y. Takeda and Y. Yu. *Performance characteristics of a newly developed cost-effective Cr-Ni prealloyed steel designed to replace Fe-Ni Steels*. in *World PM 2008: World Congress and*

- Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Washington, DC, MPIF. 2008.*
18. W.B. James, B. Lindsley, H.G. Rutz and K.S. Narasimhan. *Lean hybrid low-alloy PM molybdenum steels*. in *World PM 2009: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Copenhagen, Denmark, EPMA. 2009.*
 19. R. Frykholm and S. Bengtsson. *New alloy designed for heat treated applications*. in *World PM 2012: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Yokohama, Japan, EPMA. 2012.*
 20. Infomine: Mining Intelligence & Technology, www.infomine.com. [cited 2014, 27.06.2014].
 21. O. Bergman and R. Frykholm. *Cost-effective lean alloy grade for high performance PM applications*. in *World PM 2014: World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Orlando, MPIF. 2014.*
 22. S. Bueno, S. Saccarola, A. Karuppanagounder, A. Veiga, S. Sainz and F. Castro, *Lean Cr-containing powders for obtaining high performance PM steel grades*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (2): pp. 92-94.
 23. P. Sokolowski and B. Lindsley, *Leaner alloys for the PM industry*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (2): pp. 84-87.
 24. P. Sokolowski, B. Lindsley and F. Hanejko. *Introduction of a new sinter-hardening PM steel in World PM 2008: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Washington, DC, MPIF. 2008.*
 25. S. Sainz, V. Martinez, M. Dougan, F. Baumgaertner and F. Castro. *Sinterability, hardenability and mechanical properties of Mn-containing PM steels through the use of a specially designed Fe-Mn-C master alloy*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials 2006, San Diego, CA, MPIF. 2006.*
 26. F. Castro, M. Sarasola, S. Sainz and T. Gómez-Acebo, *Processing routes for obtaining novel high performance Mn-containing PM steels*, in *Materials Science Forum. 2007. pp. 705-708.*
 27. R. Oro, M. Campos and J. Torralba, *Lean sintered steels obtained through the master alloy route: mechanical properties* Powder Metallurgy Progress, 2012. vol. 12 (3): pp. 159-167.
 28. R. Oro, M. Campos, J.M. Torralba and C. Capdevila, *Lean alloys in PM: From design to sintering performance*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (4): pp. 294-301.
 29. R. Warzel, A. Klekovkin and S. Luk. *Lean diffusion alloyed steel for heat treated applications*. in *PowderMet 2010 - MPIF/APMI International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Ft. Lauderdale, MPIF. 2010.*
 30. L. Albano-Müller, F. Thümmeler and G. Zapf, *High-strength sintered iron-base alloys by using transition metal carbides*. Powder Metallurgy, 1973. vol. 16: pp. 236-256.

31. D. Sienel, F. Thümmeler and G. Zapf, *Sintered iron-base alloys with high strength using selected nitrides and silicides*. Powder Metallurgy, 1974. vol. 17 (33): pp. 206-226.
32. G. Zapf, G. Hoffmann and K. Dalal, *Effect of additional alloying elements on the properties of sintered manganese steels*. Powder Metallurgy, 1975. vol. 18 (35): pp. 214-236.
33. A. Šalak and M. Selecká, *Manganese in Powder Metallurgy Steels 2012*: Cambridge International Science Publishing Ltd.
34. S. Banerjee, V. Gemenetzi and F. Thümmeler, *Liquid phase formation during sintering of low alloyed steels with carbide base master alloy additions*. Powder Metallurgy, 1980. vol. 3: pp. 126-129.
35. S. Banerjee, G. Schlieper, F. Thümmeler and G. Zapf, *New results in the master alloy concept for high strength sintered steels*. Progress in Powder Metallurgy, 1980. vol. 13: pp. 143-157.
36. G. Hoffmann and K. Dalal, *Development and present situation of low alloyed PM steels using MCM and MVM master alloys*. PMI. Powder metallurgy international, 1979. vol. 11 (4): pp. 177-180.
37. G. Schlieper and F. Thümmeler, *High strength heat-treatable sintered steels containing manganese, chromium, vanadium and molybdenum*. PMI. Powder metallurgy international, 1979. vol. 11 (4): pp. 172-176.
38. M. Hamiuddin, *Anisotropic shrinkage of Fe-P-Mo and Fe-P-MCM compacts*. Powder Metallurgy International, 1983. vol. 15 (2): pp. 88.
39. M. Hamiuddin, *Increasing mechanical properties of steels containing transition metal carbides master alloy MCM and phosphorus*. The International journal of powder metallurgy & powder technology, 1984. vol. 20 (4): pp. 343-"348, 350".
40. M. Hamiuddin and G. Upadhyaya, *Effect of transition metal carbides master alloy MCM on sintering of iron and iron-phosphorus powder mix*. Powder Metallurgy International, 1980. vol. 12 (2): pp. 65-69.
41. H.F. Fischmeister and L.E. Larsson, *Fast diffusion alloying for powder forging using a liquid phase*. Powder Metallurgy, 1974. vol. 17 (33): pp. 227-240.
42. M.H. Chen, *Liquid phase sintering of iron with copper base alloy powders*. 1976, Lawrence Berkeley National Laboratory: Berkeley, California, USA.
43. M.H. Chen, J.L. Wang and M.R. Pickus, *Copper-base alloy for liquid phase sintering of ferrous powders*. 1978.
44. H. Danninger, *Pore formation during sintering of Fe-Cu and its effects on mechanical properties*. Powder Metallurgy International, 1987. vol. 19 (1): pp. 19-23.
45. W.A. Kaysser, W.J. Huppmann and G. Petzow, *Analysis of dimensional changes during sintering of Fe-Cu*. Powder Metallurgy, 1980. vol. 23 (2): pp. 86-91.
46. K. Tabeshfar and G.A. Chadwick, *Dimensional changes during liquid phase sintering of Fe-Cu compacts*. Powder Metallurgy, 1984. vol. 27 (1): pp. 19-24.

47. A.N. Klein, R. Oberacker and F. Thümmeler, *High strength Si-Mn-alloyed sintered steels: sinterability and homogenization*. Powder Metallurgy International, 1985. vol. 17 (2): pp. 71-74.
48. A.N. Klein, R. Oberacker and F. Thümmeler, *High strength Si-Mn-alloyed sintered steels: Microstructure and mechanical properties*. Powder Metallurgy International, 1985. vol. 17 (1): pp. 13-16.
49. F. Thümmeler, A.N. Klein and R. Oberacker, *Method for powder metallurgical production of structural parts of great strength and hardness from Si-Mn or Si-Mn-C alloyed steels*. 1990.
50. Z. Zhang, K. Frisk, A. Salwén and R. Sandström, *Mechanical properties of Fe-Mo-Mn-Si-C sintered steels*. Powder Metallurgy, 2004. vol. 47 (3): pp. 239-246.
51. Z. Zhang and R. Sandström, *Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. vol. 363 (1-2): pp. 194-202.
52. Z. Zhang, R. Sandström, K. Frisk and A. Salwén, *Characterization of intermetallic Fe-Mn-Si powders produced by casting and mechanical ball milling*. Powder Technology, 2003. vol. 137 (3): pp. 139-147.
53. K.B. Demétrio, A.N. Klein, L. Schaeffer, D.R. Consoni, A.E. Martinelli and T. Bendo, *Sinterability and microstructure evolution during sintering of ferrous powder mixtures*. Materials Research, 2013. vol. 16 (5): pp. 1030-1038.
54. R. Oro, *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida de aceros al Mn-Si*. 2012, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés.
55. R. Oro, M. Campos and J. Torralba. *New alloying systems for PM-steels: opportunities for the Mn-Si master alloys*. in *EuroPM 2013: Congress & Exhibition, Göteborg, EPMA*. 2013.
56. A. Marquardt, C. Recknagel, I. Langer, S. Müller and B. Kieback. *Improved mechanical properties of low alloyed sintered steels through Fe-Mn-Si master alloys*. in *EuroPM 2011: Congress & Exhibition, Barcelona, Spain, EPMA*. 2011.
57. P. Jones and R. Lawcock, *High density forming process with powder blends*. 2000.
58. S. Mocarski, *Method of making sintered powder alloy compacts*. 1983, Ford Motor Company.
59. S. Mocarski, D.W. Hall, R.A. Chernenkoff, D.A. Yeager and C.O. McHugh, *Master alloys to obtain premixed hardenable powder metallurgy steels*. Powder Metallurgy, 1996. vol. 39 (2): pp. 130-137.
60. S. Mocarski, C.O. McHugh, R.A. Chernenkoff and D.A. Yeager, *Liquid phase sintered powder metal articles*. 1999.
61. F. Castro, M. Sarasola, F. Baumgaertner, M. Dougan, S. Mitchell, K. Lipp, H.J. Bender, C. Coffin and J. Dunkley. *Alloying and sintering behaviour of selected iron-graphite-master alloy powder mixtures*. in *EuroPM 2005: Congress & Exhibition, Prague, Czech Republic, EPMA*. 2005.

62. P. Beiss. *Alloy cost optimization of high strength Mn-Cr-Mo steels with kerosene-atomized master alloy*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials-2006, San Diego, CA, MPIF*. 2006.
63. P. Beiss and R. Wassenberg. *Cr-Mn-Mo-alloyed high performance steel via kerosene atomized master alloy*. in *EuroPM 2005: Congress & Exhibition, Prague, Czech Republic, EPMA*. 2005.
64. Z. Xiu, A. Salwén, X. Qin, F. He and X. Sun, *Sintering behaviour of iron-molybdenum steels with the addition of Fe-B-C master alloy powders*. Powder Metallurgy, 2003. vol. 46 (2): pp. 171-174.
65. W. Khraisat and L. Nyborg, *Liquid phase sintering of ferrous powder by carbon and phosphorus control*. Powder Metallurgy, 2003. vol. 46 (3): pp. 265-270.
66. W. Khraisat and L. Nyborg, *Effect of carbon and phosphorus addition on sintered density and effect of carbon removal on mechanical properties of high density sintered steel*. Materials Science and Technology, 2004. vol. 20 (6): pp. 705-710.
67. J. Liu, A. Cardamone, T. Potter, R.M. German and F.J. Semel, *Liquid phase sintering of iron-carbon alloys with boron additions*. Powder Metallurgy, 2000. vol. 43 (1): pp. 57-61.
68. M. Sarasola, T. Gómez-Acebo and F. Castro, *Liquid generation during sintering of Fe-3.5%Mo powder compacts with elemental boron additions*. Acta Materialia, 2004. vol. 52 (15): pp. 4615-4622.
69. M. Sarasola, T. Gómez-Acebo and F. Castro, *Microstructural development during liquid phase sintering of Fe and Fe-Mo alloys containing elemental boron additions*. Powder Metallurgy, 2005. vol. 48 (1): pp. 59-67.
70. M. Selecká, A. Šalak and H. Danninger, *The effect of boron liquid phase sintering on properties of Ni-, Mo- and Cr-alloyed structural steels*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. vol. 143-144 (1): pp. 910-915.
71. A. Molinari, G. Straffelini, V. Fontanari and R. Canteri, *Sintering and microstructure of phosphorous steels*. Powder Metallurgy, 1992. vol. 35 (4): pp. 285-291.
72. G. Straffelini, V. Fontanari, A. Molinari and B. Tesi, *Tensile and fatigue behaviour of phosphorus alloyed sintered steels*. Powder Metallurgy, 1993. vol. 36 (2): pp. 135-141.
73. F. Castro, S. Sainz, A. Veiga and P. Ortiz. *The master alloy concept and its consequences*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials-2012, Nashville, MPIF*. 2012.
74. P. Shi, A. Engström, L. Höglund, B. Sundman and J. Ågren, *Thermo-calc and DICTRA enhance materials design and processing*, in *Materials Science Forum*. 2005. pp. 3339-3346.
75. P.f. Shi, A. Engström, L. Höglund, Q. Chen, B. Sundman, J. Ågren and M. Hillert, *Computational thermodynamics and kinetics in materials modelling and simulations*. Journal of Iron and Steel Research International, 2007. vol. 14 (5 SUPPL. 1): pp. 210-215.

76. J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi and B. Sundman, *Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science*. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2002. vol. 26 (2): pp. 273-312.
77. P.F. Shi, A. Engström, B. Sundman and J. Agren, *Thermodynamic calculations and kinetic simulations of some advanced materials*, in *Materials Science Forum*. 2011. pp. 961-974.
78. T. Gómez-Acebo, M. Sarasola and F. Castro, *Systematic search of low melting point alloys in the Fe-Cr-Mn-Mo-C system*. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2003. vol. 27 (3): pp. 325-334.
79. H. Du and J.E. Morral, *Prediction of the lowest melting point eutectic in the Fe-Cr-Mo-V-C system*. Journal of Alloys and Compounds, 1997. vol. 247 (1-2): pp. 122-127.
80. A. Veiga and F. Castro. *Master alloys for high strength PM steels*. in *World PM 2012: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Yokohama, Japan, EPMA. 2012.
81. M. Sarasola, S. Sainz and F. Castro. *Liquid phase sintering of PM steels through Boron-containing master alloy additions*. in *EuroPM 2005: Congress & Exhibition*, Prague, Czech Republic, EPMA. 2005.
82. M. Sarasola, F. Castro and S. Mitchell, *Making sintered, iron-based alloy parts by using boron-containing master alloys*. 2006.
83. C. Tojal, T. Gómez-Acebo and F. Castro, *Development of PM stainless steels with improved properties through liquid phase sintering*, in *Materials Science Forum*. 2007. pp. 661-664.
84. R. Oro, M. Campos and J.M. Torralba, *Study of high temperature wetting and infiltration for optimising liquid phase sintering in low alloy steels*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (3): pp. 180-190.
85. R.M. German, *Liquid Phase Sintering*. 1985: Springer.
86. A. Šalák, *Ferrous powder metallurgy*. 1995: Cambridge International Science Pub.
87. R. German, *Sintering: From empirical observations to scientific principles*. 2014: Elsevier Science.
88. R.M. German, *Supersolidus liquid-phase sintering of prealloyed powders*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 1997. vol. 28 (7): pp. 1553-1567.
89. J. Liu and H.A. Kuhn. *Supersolidus liquid phase sintering of blended powders*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2005, Proceedings of the 2005 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials*, PowderMet 2005. 2005.
90. A. Lal, R.G. Iacocca and R.M. German, *Microstructural evolution during the supersolidus liquid phase sintering of nickel-based prealloyed powder mixtures*. Journal of Materials Science, 2000. vol. 35 (18): pp. 4507-4518.

91. H. Borgström and L. Nyborg, *Liquid Phase Sintering of Ferrous Powder Metallurgical Materials*. Journal of Iron and Steel Research International, 2007. vol. 14 (5 SUPPL. 1): pp. 70-76.
92. A. Bose, R.A. Page, W. Misiolek and R.M. German. *Reactive sintering and reactive hot isostatic pressing of iron aluminides*. in *Advances in Powder Metallurgy*. 1991.
93. A. Bose, B.H. Rabin and R.M. German, *Reactive sintering nickel-aluminide to near full density*. Powder Metallurgy International, 1988. vol. 20 (3): pp. 25-30.
94. *ASM Handbook Volume 7: Powder Metallurgy*. 1984: American Society for Metals.
95. R.M. German and J.W. Dunlap, *Processing of iron-titanium powder mixtures by transient liquid phase sintering*. Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science, 1986. vol. 17 A (2): pp. 205-213.
96. S.J. Jamil and G.A. Chadwick, *Investigation and analysis of liquid phase sintering of Fe-Cu and Fe-Cu-C compacts*. Powder Metallurgy, 1985. vol. 28 (2): pp. 65-71.
97. H. Danninger, *Sintering of Mo alloyed P/M structural steels*. Powder Metallurgy International, 1988. vol. 20 (4): pp. 7-11.
98. W.J. Huppmann, H. Riegger and G. Petzow, *Liquid phase sintering of the model system W-Ni*. Sci Sintering, 1978. vol. 10 (1): pp. 45-52.
99. R.M. German, P. Suri and S.J. Park, *Review: Liquid phase sintering*. Journal of Materials Science, 2009. vol. 44 (1): pp. 1-39.
100. J. Liu and R.M. German, *Rearrangement densification in liquid-phase sintering*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2001. vol. 32 (12): pp. 3125-3131.
101. A. Savitskii, *Liquid-phase sintering of the systems with interacting components*. 1999: Springer.
102. A.P. Savitskii, *Scientific approaches to problems of mixtures sintering*. Science of Sintering, 2005. vol. 37 (1): pp. 3-17.
103. P.E. Zovas, R.M. German, K.S. Hwang and C.J. Li, *Activated and liquid-phase sintering—progress and problems*. Journal of Metals, 1983. vol. 35 (1): pp. 28-33.
104. G. Petzow and W.A. Kaysser. *Basic mechanisms of liquid phase sintering*. in *Materials Science Monographs*. 1984.
105. J. Liu, A. Lal and R.M. German, *Densification and shape retention in supersolidus liquid phase sintering*. Acta Materialia, 1999. vol. 47 (18): pp. 4615-4626.
106. W.J. Huppmann, *Elementary mechanisms of liquid phase sintering*. Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques, 1979. vol. 70 (12): pp. 792-797.
107. W. Kingery, *Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory*. Journal of Applied Physics, 1959. vol. 30 (3): pp. 301-306.

- 108.O.H. Kwon and G.L. Messing, *A theoretical analysis of solution-precipitation controlled densification during liquid phase sintering*. Acta Metallurgica Et Materialia, 1991. vol. 39 (9): pp. 2059-2068.
- 109.H. Danninger, C. Gierl, S. Kremel, K. Leitner, K. Jaenicke-Roessler and Y. Yu, *Degassing and deoxidation processes during sintering of unalloyed and alloyed PM steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. vol. 2 (3): pp. 125-140.
- 110.B.A. James, *Liquid phase sintering in ferrous powder metallurgy*. Powder Metallurgy, 1985. vol. 28 (3): pp. 121-130.
- 111.H. Danninger, *Homogenization and pore formation during sintering with transient liquid phase*. Powder Metallurgy International, 1988. vol. 20 (1): pp. 21-25.
- 112.N. Dautzenberg and H.J. Dorweiler, *Dimensional behaviour of copper-carbon sintered steels*. Powder Metallurgy International, 1985. vol. 17 (6): pp. 279-282.
- 113.H. Danninger and C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2001. vol. 67 (1-3): pp. 49-55.
- 114.M. Campos, D. Sanchez and J.M. Torralba, *Sintering behaviour improvement of a low Cr-Mo prealloyed powder steel through Mn additions and others liquid phase promoters*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. vol. 143-144 (1): pp. 464-469.
- 115.H. Danninger, *Secondary porosity in sintered steels and its effects on product quality and consistency*. Powder Metallurgy, 1987. vol. 30 (2): pp. 103-109.
- 116.A.P. Savitskii and N.N. Burtsev, *Compact growth in liquid-phase sintering*. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1979. vol. 18 (2): pp. 96-102.
- 117.N. Eustathopoulos, *Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems*. Acta Materialia, 1998. vol. 46 (7): pp. 2319-2327.
- 118.N. Eustathopoulos, M.G. Nicolas and B. Drevet, *Wettability at high temperatures*. 1999: Pergamon Materials Series.
- 119.G. Kumar and K.N. Prabhu, *Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2007. vol. 133 (2): pp. 61-89.
- 120.O. Dezellus and N. Eustathopoulos, *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*. Journal of Materials Science, 2010. vol. 45 (16): pp. 4256-4264.
- 121.E. Saiz, A.P. Tomsia, N. Rauch, C. Scheu, M. Ruehle, M. Benhassine, D. Seveno, J. De Coninck and S. Lopez-Esteban, *Nonreactive spreading at high temperature: molten metals and oxides on molybdenum*. Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, 2007. vol. 76 (4).
- 122.L. Yin, B.T. Murray, S. Su, Y. Sun, Y. Efraim, H. Taitelbaum and T.J. Singler, *Reactive wetting in metal-metal systems*. Journal of Physics Condensed Matter, 2009. vol. 21 (46).

- 123.E. Saiz and A.P. Tomsia, *Kinetics of high temperature spreading*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. vol. 9: pp. 167-173.
- 124.G.W. Liu, F. Valenza, M.L. Muolo, G.J. Qiao and A. Passerone, *Wetting and interfacial behavior of Ni-Si alloy on different substrates*. Journal of Materials Science, 2009. vol. 44 (22): pp. 5990-5997.
- 125.D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu and J. Meunier, *Wetting and spreading*. Reviews of Modern Physics, 2009. vol. 81 (2): pp. 739-805.
- 126.M.E. Schrader and G.I. Loeb, *Modern approaches to wettability: theory and applications*. 1992, New York: Springer Science+Business Media.
- 127.E.B. Webb III, J.J. Hoyt and G.S. Grest, *High temperature wetting: Insights from atomistic simulations*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. vol. 9 (4-5): pp. 174-180.
- 128.O. Kozlova, R. Voytovych, P. Protsenko and N. Eustathopoulos, *Non-reactive versus dissolutive wetting of Ag-Cu alloys on Cu substrates*. Journal of Materials Science, 2010. vol. 45 (8): pp. 2099-2105.
- 129.L. Yin, B.T. Murray and T.J. Singler, *Dissolutive wetting in the Bi-Sn system*. Acta Materialia, 2006. vol. 54 (13): pp. 3561-3574.
- 130.J.A. Warren, W.J. Boettinger and A.R. Roosen, *Modeling reactive wetting*. Acta Materialia, 1998. vol. 46 (9): pp. 3247-3264.
- 131.F.G. Yost, P.A. Sackinger and E.J. O'Toole, *Energetics and kinetics of dissolutive wetting processes*. Acta Materialia, 1998. vol. 46 (7): pp. 2329-2336.
- 132.P. Protsenko, O. Kozlova, R. Voytovych and N. Eustathopoulos, *Dissolutive wetting of Si by molten Cu*. Journal of Materials Science, 2008. vol. 43 (16): pp. 5669-5671.
- 133.P. Protsenko, J.P. Garandet, R. Voytovych and N. Eustathopoulos, *Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu*. Acta Materialia, 2010. vol. 58 (20): pp. 6565-6574.
- 134.H. Nakae, *Nonequilibrium wetting in Si/Al-Si and Ni/Al-Ni systems*. Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 1998. vol. 84 (1): pp. 19-24.
- 135.P. Protsenko, A. Terlain, V. Traskine and N. Eustathopoulos, *The role of intermetallics in wetting in metallic systems*. Scripta Materialia, 2001. vol. 45 (12): pp. 1439-1445.
- 136.L. Yin, S.J. Meschter and T.J. Singler, *Wetting in the Au-Sn System*. Acta Materialia, 2004. vol. 52 (10): pp. 2873-2888.
- 137.L. Yin, A. Chauhan and T.J. Singler, *Reactive wetting in metal/metal systems: Dissolutive versus compound-forming systems*. Materials Science and Engineering A, 2008. vol. 495 (1-2): pp. 80-89.
- 138.K. Landry, C. Rado and N. Eustathopoulos, *Influence of interfacial reaction rates on the wetting driving force in metal/ceramic systems*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 1996. vol. 27 (10): pp. 3181-3186.

- 139.S. Su, L. Yin, Y. Sun, B.T. Murray and T.J. Singler, *Modeling dissolution and spreading of Bi-Sn alloy drops on a Bi substrate*. Acta Materialia, 2009. vol. 57 (10): pp. 3110-3122.
- 140.E. Saiz, A.P. Tomsia and R.M. Cannon, *Ridging effects on wetting and spreading of liquids on solids*. Acta Materialia, 1997. vol. 46 (7): pp. 2349-2361.
- 141.A. Mortensen, B. Drevet and N. Eustathopoulos, *Kinetics of diffusion-limited spreading of sessile drops in reactive wetting*. Scripta Materialia, 1997. vol. 36 (6): pp. 645-651.
- 142.F.G. Yost, *Kinetics of reactive wetting*. Scripta Materialia, 2000. vol. 42 (8): pp. 801-806.
- 143.E. Saiz, C.W. Hwang, K. Suganuma and A.P. Tomsia, *Spreading of Sn-Ag solders on FeNi alloys*. Acta Materialia, 2003. vol. 51 (11): pp. 3185-3197.
- 144.Y. Sun and E.B. Webb Iii, *The atomistic mechanism of high temperature contact line advancement: Results from molecular dynamics simulations*. Journal of Physics Condensed Matter, 2009. vol. 21 (46).
- 145.E.B. Webb III, G.S. Grest, D.R. Heine and J.J. Hoyt, *Dissolutive wetting of Ag on Cu: A molecular dynamics simulation study*. Acta Materialia, 2005. vol. 53 (11): pp. 3163-3177.
- 146.E. Saiz, M. Benhassine, J. De Coninck and A.P. Tomsia, *Early stages of dissolutive spreading*. Scripta Materialia, 2010. vol. 62 (12): pp. 934-938.
- 147.D. Wheeler, J.A. Warren and W.J. Boettinger, *Modeling the early stages of reactive wetting*. Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, 2010. vol. 82 (5).
- 148.T.J. Singler, S. Su, L. Yin and B.T. Murray, *Modeling and experiments in dissolutive wetting: A review*. Journal of Materials Science, 2012. vol. 47 (24): pp. 8261-8274.
- 149.L. Nyborg and E. Hryha, *Characteristics of surface oxides: similarities and differences between gas and water atomized steel powders*. in EuroPM 2013: Congress & Exhibition, Göteborg, EPMA. 2013.
- 150.K. Zumsande, A. Weddeling, E. Hryha, S. Huth, L. Nyborg, S. Weber, N. Krasokha and W. Theisen, *Characterization of the surface of Fe-19Mn-18Cr-C-N during heat treatment in a high vacuum - An XPS study*. Materials Characterization, 2012. vol. 71: pp. 66-76.
- 151.H. Karlsson, L. Nyborg and S. Berg, *Surface chemical analysis of prealloyed water atomised steel powder*. Powder Metallurgy, 2005. vol. 48 (1): pp. 51-58.
- 152.D. Chasoglou, E. Hryha, M. Norell and L. Nyborg, *Characterization of surface oxides on water-atomized steel powder by XPS/AES depth profiling and nano-scale lateral surface analysis*. Applied Surface Science, 2013. vol. 268: pp. 496-506.
- 153.D. Chasoglou, E. Hryha and L. Nyborg, *Methodology for evaluating the oxide distribution in water tomized steel powder*. in World PM 2009: World

- Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Copenhagen, Denmark, EPMA. 2009.
154. E. Hryha, C. Gierl, L. Nyborg, H. Danninger and E. Dudrova, *Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese*. Applied Surface Science, 2010. vol. 256 (12): pp. 3946-3961.
 155. D. Chasoglou, E. Hryha and L. Nyborg, *Effect of process parameters on surface oxides on chromium-alloyed steel powder during sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2013. vol. 138 (1): pp. 405-415.
 156. S. Mocarski, D.W.B. Hall, R.A. Chernenkoff, D.A. Yeager and C.O. McHugh, *Master alloys to obtain premixed hardenable powder metal steels*. SAE Technical Papers, 1996.
 157. P. Protsenko, A. Terlain, M. Jeymond and N. Eustathopoulos, *Wetting of Fe-7.5%Cr steel by molten Pb and Pb-17Li*. Journal of Nuclear Materials, 2002. vol. 307-311 (2 SUPPL.): pp. 1396-1399.
 158. O. Kozlova, R. Voytovych, M.F. Devismes and N. Eustathopoulos, *Wetting and brazing of stainless steels by copper-silver eutectic*. Materials Science and Engineering A, 2008. vol. 495 (1-2): pp. 96-101.
 159. P. Protsenko and N. Eustathopoulos, *Surface and grain boundary wetting of Fe based solids by molten Pb and Pb-Bi eutectic*. Journal of Materials Science, 2005. vol. 40 (9-10): pp. 2383-2387.
 160. N. Sobczak, *Improvement of wetting in metal/ceramic systems*, in *Interfacial Science in Ceramic Joining*. 1998, Kluwer Academic Publishers. p. 27-42.
 161. N. Sobczak, M. Singh and R. Asthana, *High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems- Some methodological issues*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. vol. 9 (4-5): pp. 241-253.
 162. N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone and K. Nogi, *Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature*. Journal of Materials Science, 2005. vol. 40 (9-10): pp. 2271-2280.
 163. A. Siebold, A. Walliser, M. Nardin, M. Oppliger and J. Schultz, *Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. vol. 186 (1): pp. 60-70.
 164. K.P. Trumble, *Spontaneous infiltration of non-cylindrical porosity: Close-packed spheres*. Acta Materialia, 1998. vol. 46 (7): pp. 2363-2367.
 165. O. Dezellus, S. Jacques, F. Hodaj and N. Eustathopoulos, *Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon*. Journal of Materials Science, 2005. vol. 40 (9-10): pp. 2307-2311.
 166. N. Eustathopoulos, R. Israel, B. Drevet and D. Camel, *Reactive infiltration by Si: Infiltration versus wetting*. Scripta Materialia, 2010. vol. 62 (12): pp. 966-971.
 167. R. Voytovych, V. Bougiouri, N.R. Calderon, J. Narciso and N. Eustathopoulos, *Reactive infiltration of porous graphite by NiSi alloys*. Acta Materialia, 2008. vol. 56 (10): pp. 2237-2246.

- 168.E.O. Einset, *Capillary infiltration rates into porous media with applications to Silcomp processing*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. vol. 79 (2): pp. 333-338.
- 169.F.H. Gern and R. Kochendorfer, *Microstructural approach to infiltration behavior of liquid siliconized carbon/carbon*. Journal of Advanced Materials, 1996. vol. 28 (1): pp. 2-8.
- 170.E.B. Webb III and J.J. Hoyt, *Molecular dynamics study of liquid metal infiltration during brazing*. Acta Materialia, 2008. vol. 56 (8): pp. 1802-1812.
- 171.H. Riegger. *Direct observation of densification and grain growth in a W-Ni alloy*. in *5th International Conference on Sintering and Related phenomena, Notre Dame, Indiana*. 1979.
- 172.U. Engström, *Copper in P/M steels*. International journal of powder metallurgy, 2003. vol. 39 (4): pp. 29-39.
- 173.G. Bockstiegel, *Dimensional changes during sintering of iron-copper powder mixes and means to reduce it*. Metallurgia, 1962. vol. 3 (4): pp. 67-78.
- 174.D. Berner, H.E. Exner and G. Petzow, *Modern developments in powder metallurgy*. Vol. 6. 1974, Princeton, New Jersey, MPIF.
- 175.N. Dautzenberg, *Observation of sintering reactions in the Fe-Cu system by dilatometry and hot stage microscopy, (Verfolgung von Sintervorgaengen im System Eisen- Kupfer durch Dilatometrie und Heitzischmikroskopie)*. Arch Eisenhuettenw, 1970. vol. 41 (10): pp. 1005-1010.
- 176.Y. Trudel and R. Angers, *Properties of iron copper alloys made from elemental or prealloyed powders*. Int J Powder Metall Powder Technol, 1975. vol. 11 (1): pp. 5-16.
- 177.J.E. Elliot, *Growth of sintered metal compacts*. Metallurgia, 1959. vol. 59 (1): pp. 17-27.
- 178.T. Krantz, *Effect of density and composition on dimensional stability and strength of iron-copper alloys*. International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey), 1969. vol. 5 (3): pp. 35-43.
- 179.Y. Trudel and R. Angers, *Modern developments in powder metallurgy*. 1974: Princeton, New Jersey, MPIF. p. 305-322.
- 180.R.L. Lawcock and T.J. Davies, *Effect of carbon on dimensional and microstructural characteristics of Fe-Cu compacts during sintering*. Powder Metallurgy, 1990. vol. 33 (2): pp. 147-150.
- 181.R.M. German, K.S. Hwang and D.S. Madan, *Analysis of Fe-Mo-B sintered alloys*. Powder Metallurgy International, 1987. vol. 19 (2): pp. 15-18.



Motivación y objetivos

2.1. MOTIVACIÓN 61

2.2. OBJETIVOS..... 63

2.1. MOTIVACIÓN

La industria de los aceros sinterizados se encuentra en continua evolución desde la introducción, en 1937, de los primeros componentes base hierro fabricados por vía pulvimetalúrgica. Muestra de ello es la gran variedad de composiciones, condiciones de procesado y rutas de consolidación que se han ido desarrollando y optimizando en estas últimas décadas.

Estos avances han contribuido al uso extendido de estos aceros como materiales estructurales de elevada calidad. Hoy en día destaca el lugar protagonista que ocupan los aceros sinterizados en el sector del automóvil. El balance ventajoso de productividad, propiedades y costes que caracteriza esta familia de aceros (y que los diferencia de componentes forjados o de colada) ha sido una de las claves de su éxito dentro esta industria. Sin embargo, las demandas del sector automovilístico son cada vez más exigentes y la competitividad de los aceros sinterizados está en la actualidad supeditada a la producción de nuevos componentes con mayores prestaciones a menor coste.

Con el fin de proporcionar la combinación de propiedades-coste exigida, la industria de los aceros sinterizados debe plantear estrategias que permitan hacer frente a problemas relacionados con la alta sensibilidad a la oxidación, la falta de homogenización y la presencia de porosidad, principales responsables del deterioro de las propiedades y tolerancias dimensionales de los aceros actuales, y por tanto, de su comportamiento en servicio. Asimismo, los precios altos e inestables de los elementos de aleación habitualmente empleados y la necesidad de recurrir, en ocasiones, a ciertos procesos especiales, suponen obstáculos para la expansión.

En concreto, las vías de mejora vienen de la mano del diseño de nuevos sistemas de aleación y la obtención de mayores densidades. Entre las estrategias empleadas, el uso de aleaciones maestras se ha convertido en una de las alternativas más exploradas, ya que permite actuar en estas dos direcciones de forma simultánea.

Frente a otros métodos de aleación, como los polvos prealeados o aleados por difusión, la introducción de los elementos de aleación en forma de **aleación maestra** permite mantener la compresibilidad del polvo base y favorecer altos grados de homogenización (en determinadas condiciones). Sin embargo, la principal ventaja de las aleaciones maestras es la flexibilidad que proporcionan a

la hora de seleccionar la composición del sistema de aleación y la posibilidad de adecuar su diseño a las especificaciones o requerimientos del componente.

El concepto de aleación maestra nació con el fin de facilitar la introducción de elementos de aleación de alta afinidad por el oxígeno, como el Cr, Mn, Si o V (entre otros) muy interesantes debido al excelente balance de prestaciones y bajo coste que proporcionan, pero de difícil implementación en aceros sinterizados. La aleación de estos elementos con otros de baja sensibilidad al oxígeno formando un prealeado proporciona una buena protección frente a la oxidación y además resulta ser una vía eficiente de aleación del acero. Hasta el momento, se han explorado los sistemas Fe-Mn-C, Fe-Cr-Mn, Fe-Mn-Si(-C); sin embargo, elementos convencionalmente utilizados en pulvimetalurgia como el Cu, Ni o Mo son perfectos candidatos para el diseño de nuevas composiciones de aleación maestra. De hecho, composiciones que contienen estos elementos de fácil procesamiento en combinación con elementos más baratos de alto poder endurecedor, son el motor del desarrollo de nuevos sistemas de aleación eficientes y económicos, que aporten mayor templabilidad a menor coste en condiciones estándares de sinterización.

El uso de aleaciones maestras en aceros sinterizados presenta una ventaja adicional cuando su composición se diseña con un punto de fusión por debajo de las temperaturas típicas de sinterización. Durante la sinterización, la aleación maestra funde y forma una **fase líquida** que acelera los procesos de difusión y eliminación de la porosidad a la vez que promueve la rápida distribución de los elementos de aleación. Este tipo de aleaciones maestras es, por tanto, no sólo un medio idóneo de introducción de nuevos sistemas de aleación sino una vía potencial de mejora de la densidad y las propiedades de los aceros sinterizados. Sin embargo, ha de tenerse en cuenta que la sinterización con fase líquida trae consigo nuevos retos relacionados con problemas de control dimensional, porosidad secundaria o reactividad con la fase sólida, que deben ser adecuadamente analizados con el fin de obtener aceros de altas prestaciones.

Además de actuar sobre el sistema de aleación y la densidad, la introducción de aleaciones maestras en aceros sinterizados posibilita la **reducción del nivel total de aleación**. Hoy en día, esta estrategia es indispensable para la reducción de costes exigida. Las herramientas disponibles para la optimización de la composición de la aleación maestra (basadas en programas de cálculo termodinámico) posibilitan un uso más eficiente de los elementos de aleación y suponen una vía de avance hacia una producción más económica y competitiva.

2.2. OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el **desarrollo de nuevas composiciones de aleaciones maestras Cu-Ni-Si con propiedades específicamente diseñadas** para que, a través de un proceso de sinterización con fase líquida, favorezcan la obtención de aceros sinterizados competitivos con un nivel mínimo de aleación en su composición (*lean steels* sinterizados).

El principal reto reside en modificar y optimizar las propiedades del Cu líquido a través de la introducción de elementos de aleación en el sistema de tal manera que se genere una fase líquida por debajo de las temperaturas más frecuentes de sinterización de aceros (1120 y 1250 °C). Esta fase líquida debe servir como medio de aleación pero, a la vez, debe comportarse dimensionalmente mejor que el cobre puro y contribuir a la mejora de la estabilidad dimensional de los aceros.

Se postulan el Ni y Si como candidatos a formar el sistema de aleación junto a Cu, con el fin de alcanzar tres beneficios principalmente:

- ✓ Una distribución uniforme de los elementos de aleación en el acero a través de la fase líquida. El Cu líquido es un candidato excelente para actuar como vía eficiente de transporte de los elementos de aleación, pues presenta una excelente capacidad de distribución y penetración.
- ✓ Una interacción adecuada entre los elementos que permita reducir las limitaciones individuales de cada elemento. La combinación Cu-Ni reduce los problemas dimensionales del Cu y favorece una distribución más uniforme.
- ✓ Una fase líquida cuya mojabilidad no se encuentre condicionada por las condiciones de sinterización. El Si presente en la fase líquida puede actuar de agente de mojado y asegurar así condiciones de mojado independientemente de los agentes reductores presentes durante la sinterización.

Para alcanzar dichos objetivos, la estrategia del estudio se centra en analizar los parámetros más determinantes tanto de las características la fase líquida como de la interacción entre el líquido y las partículas sólidas durante la sinterización. Un mayor conocimiento de estos parámetros es esencial para controlar el comportamiento de la fase líquida y su efecto en la estabilidad dimensional y microestructura de sinterizado.

El objetivo principal se ha dividido en los siguientes objetivos parciales, que se esquematizan en la Figura II-1:

- **Diseño de las aleaciones maestras Cu-Ni-Si.** Basado en un estudio teórico del sistema de aleación y de la interacción Fe-CuNiSi mediante programas de cálculo termodinámico y cinético, y una posterior caracterización experimental de las propiedades de las fases (solubilidad con la fase sólida, capacidad de mojado y distribución). Estos resultados permiten seleccionar composiciones de aleación maestra con propiedades adecuadas para ser atomizadas.
- **Estudio de la estabilidad dimensional de aceros con adiciones de aleación maestra.** Con estudios de dilatometría se pretende conocer el comportamiento del líquido durante las primeras etapas de sinterización y los cambios dimensionales producidos en los aceros como consecuencia de la formación y distribución del líquido. Se evalúa la influencia de las características de la fase líquida, de la composición del polvo y de la atmósfera en el comportamiento dimensional de aceros modificados.
- **Estudio de las propiedades y el comportamiento a fractura de aceros con adiciones de aleación maestra.** Se determinan las propiedades físicas (densidad, variación dimensional) y mecánicas (resistencia, deformación, dureza, energía de impacto) de un conjunto de aceros con contenidos mínimos en aleación maestra (por debajo del 4 wt.%) atendiendo a las características de la fase líquida y la composición química del acero. Además, se realiza una evaluación *in-situ* de la distribución de las deformaciones plásticas locales y la fractura en estos aceros.

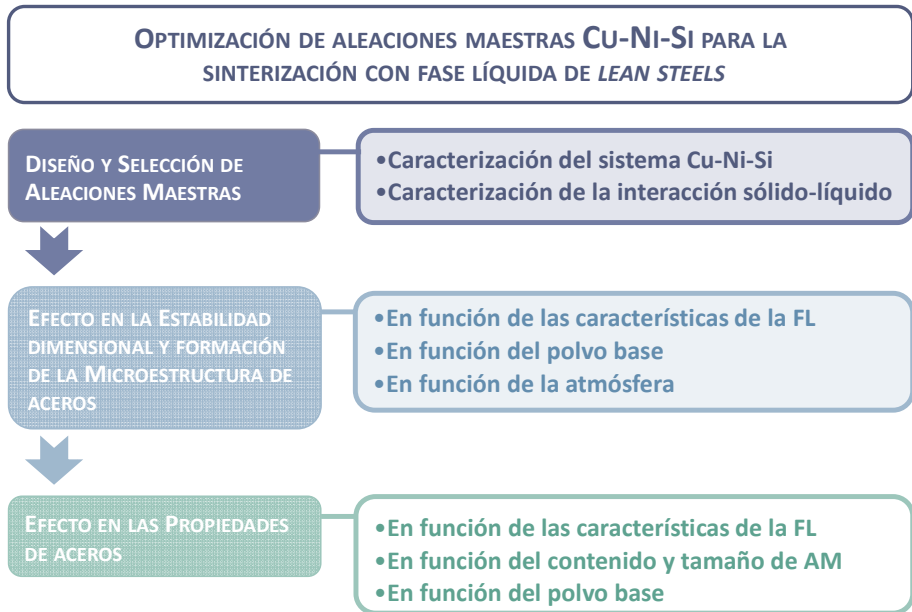


Figura II-1. Esquema representativo de los objetivos parciales del trabajo.

FL= fase líquida, AM= aleación maestra



Materiales y procedimiento experimental

3.1. ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL	69
3.2. MATERIALES	70
3.2.1. Polvos base	71
3.2.2. Aleaciones maestras Cu-Ni-Si atomizadas.....	71
3.3. DISEÑO DE LA COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES MAESTRAS	72
3.3.1. Caracterización del sistema con herramientas de software	73
3.3.2. Obtención de prototipos de aleaciones maestras.....	75
3.3.3. Evaluación de la mojabilidad y capacidad de distribución de la fase líquida sobre sustratos base Fe	77
3.4. CONSOLIDACIÓN DE ACEROS MODIFICADOS CON ALEACIONES MAESTRAS.....	82
3.4.1 Selección de composiciones basada en un diseño estadístico	83
3.4.2. Obtención de los compactos en verde	83
3.4.3. Sinterización	83
3.5. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS MODIFICADOS CON ALEACIONES MAESTRAS.....	84
3.5.1. Densidad	84
3.5.2. Análisis morfológico de la porosidad.....	85
3.5.3. Variación dimensional	86
3.5.4. Análisis térmico diferencial (<i>Differential Thermal analysis</i> , DTA)	86
3.5.5. Ensayos de dilatometría para el estudio de la estabilidad dimensional	86
3.5.6. Microscopía	88
3.5.7. Propiedades mecánicas con ensayos normalizadas	88
3.5.8. Ensayos de tracción con micromáquina	89
REFERENCIAS	94



3.1. ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL

Para la consecución de los objetivos planteados, se ha llevado a cabo el proceso experimental esquematizado en la Figura III-1. En él, se distinguen dos bloques de trabajo cuyo desarrollo ha sido posible a través del empleo de diferentes técnicas.

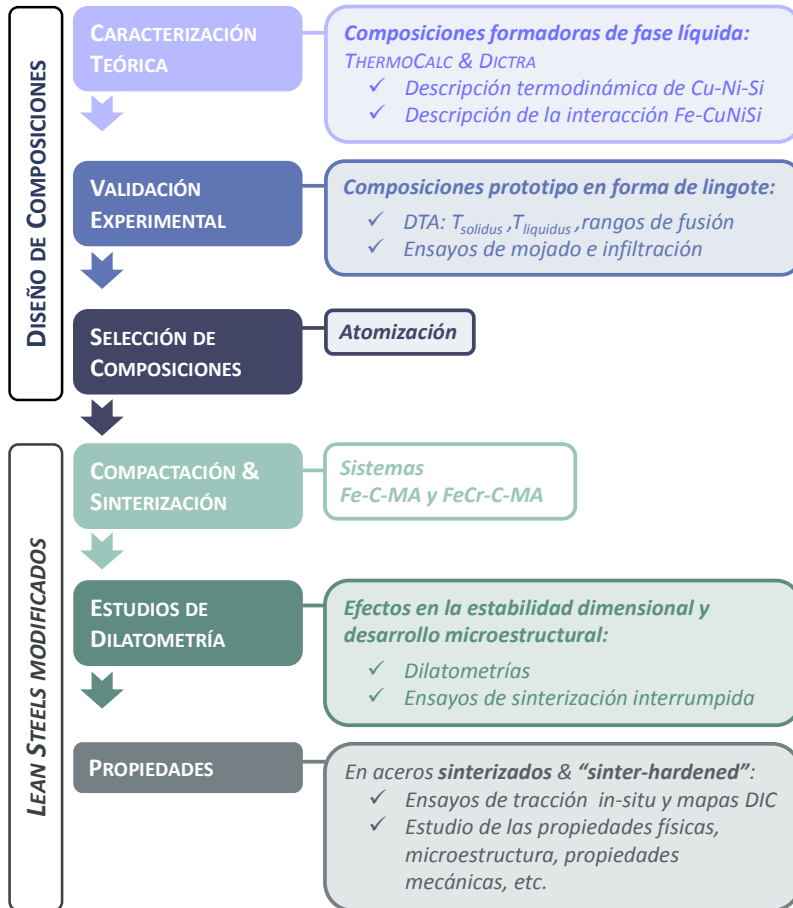


Figura III-1. Esquema general del proceso experimental. De aquí en adelante el término MA “master alloy” se usa como acrónimo para denominar *aleación maestra*

La **primera etapa** del proceso abarca el desarrollo de las composiciones de aleaciones maestras Cu-Ni-Si, siguiendo una metodología de diseño que comprende la caracterización termodinámica del sistema de aleación y su interacción con el Fe, y la posterior validación experimental. En base a este estudio, se han atomizado las composiciones que cumplen los requisitos

térmicos, de mojabilidad, etc., planteados. En la **segunda etapa**, las aleaciones maestras atomizadas se incorporan a polvos base Fe mediante la ruta pulvimetalúrgica convencional. El estudio se basa en evaluar la estabilidad dimensional, el comportamiento a fractura y las propiedades mecánicas de los aceros modificados. En particular, la discusión se centra en el efecto de las propiedades del líquido formado en el comportamiento del acero.

3.2. MATERIALES

Los aceros sinterizados de este trabajo se han obtenido a partir de la mezcla convencional de los componentes presentados en la Tabla III-1. Como componente principal, se han utilizado dos polvos base Fe comerciales, a los que se añade grafito, lubricante (cera) y contenidos optimizados de las aleaciones maestras Cu-Ni-Si diseñadas. Todos los materiales han sido suministrados por la empresa Höganäs AB (Suecia).

Tabla III-1. Descripción general de los polvos empleados en este trabajo

POLVOS BASE			
Polvo	Nombre comercial	Descripción	Función
Fe	ASC 100.29	Polvo de hierro atomizado en agua	Polvo base de aceros sinterizados
Fe-1.8Cr	Astaloy CrA	Polvo de acero prealeado con Cr (Fe-1.8%Cr) atomizado en agua	Polvo base de aceros sinterizados y con tratamiento térmico
SISTEMA DE ALEACIÓN Y ADITIVOS			
Polvo	Nombre comercial	Descripción	Función
Cu-Ni-Si	<i>(desarrollado en este trabajo)</i>	Aleaciones maestras de bajo punto de fusión atomizadas	Sistema de aleación formador de fase líquida
Grafito	UF4	Grafito natural de Kropfmühl	Fuente de carbono
Cera	Lube E	Microcera	Lubricante durante compactación

3.2.1. Polvos base

Se han empleado dos polvos base: polvo de hierro (grado ASC 100.29) y polvo de acero prealeado con Cr (grado Astaloy CrA). Sus principales características se detallan en la Tabla III-2 [1].

Tabla III-2. Propiedades de los polvos de Fe y Fe prealeado con Cr proporcionadas por el fabricante

Características	ASC 100.29	Astaloy CrA
Composición (wt.%)	Fe	Fe-1.8% Cr
Densidad aparente (g/cm ³)	2.98	2.85
Velocidad de flujo (g/50s)	24	27
Distribución de tamaño de partícula d ₁₀ , d ₅₀ , d ₉₀ (μm)	36, 84, 127	36, 84, 184
Densidad en verde (600 MPa)	7.20	7.04
C, O (%)	<0.01, 0.08	-
Nomenclatura utilizada	Fe	FeCr

3.2.2. Aleaciones maestras Cu-Ni-Si atomizadas

Las composiciones de aleación maestra seleccionadas se han atomizado en la planta piloto de la empresa Höganäs AB (Suecia) a través de un proceso de atomización en agua, partiendo de polvos metálicos puros de Cu, Ni y Si. Los parámetros de la atomización se recogen en Tabla III-3.

Tabla III-3. Parámetros de la atomización de las aleaciones maestras

Presión de atomización	200 bar
Carga inicial	12 kg
Carga de polvo obtenida	10 kg
Temperatura	1170 y 1275 °C

El polvo de aleación maestra atomizado se ha tamizado de acuerdo a la norma MPIF 05:1985 [2], por debajo de tres tamaños: 75, 45 y 20 μm, dando lugar a tres fracciones de polvo por debajo de dichos valores. En la Figura III-2 se presentan imágenes SEM de las aleaciones maestras atomizadas (fracción gruesa de polvo) que muestran la morfología redondeada de las partículas. Además, se incluye la distribución de los tamaños de partícula para cada fracción de polvo considerada. La distribución de tamaños de partícula para cada una de las fracciones de polvo se ha obtenido mediante la técnica de difracción láser según la norma ISO 13320:2009 [3] con un analizador modelo Mastersizer 2000 (Malvern Instrumets Ltd.).

Puesto que ambas aleaciones maestras presentan una distribución de tamaños de partícula similares, en la discusión de resultados se utiliza la nomenclatura $d_{90} \sim 20$, $d_{90} \sim 45$ y $d_{90} \sim 75$ μm para designar cada una de las fracciones de polvo tamizadas.

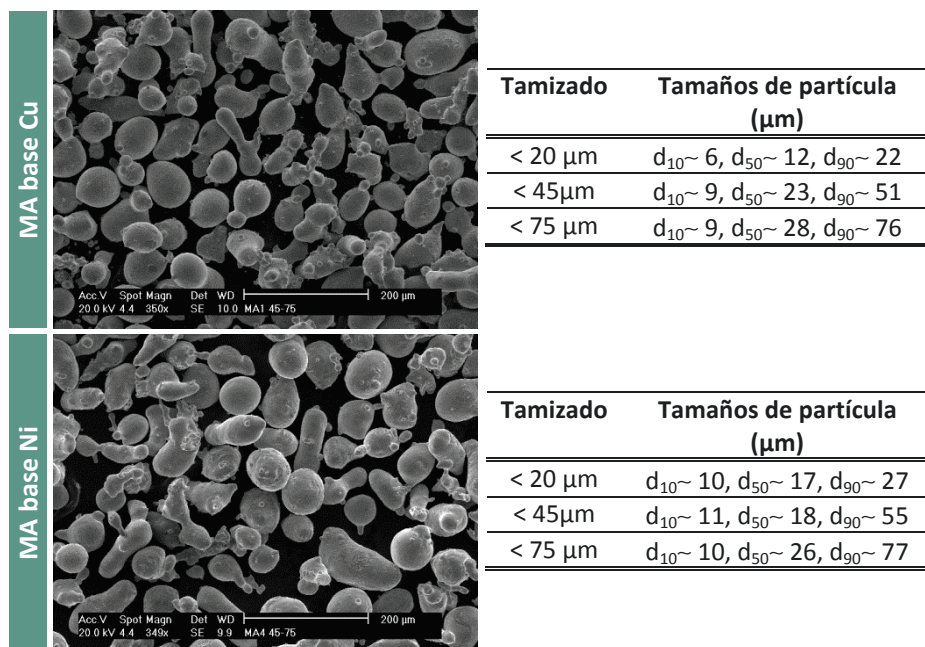


Figura III-2. Imágenes SEM de las aleaciones maestras atomizadas y distribución de tamaños de partícula para cada fracción de polvo tamizada

3.3. DISEÑO DE LA COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES MAESTRAS

La obtención de las aleaciones maestras formadoras de fase líquida con las propiedades requeridas ha sido uno de los hitos principales en el desarrollo de esta tesis doctoral. Su diseño se ha basado en la combinación de cálculos termodinámicos y cinéticos con herramientas de software (ThermoCalc y DICTRA) y la validación posterior de los datos con composiciones en forma de lingote.

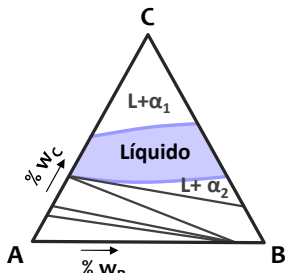
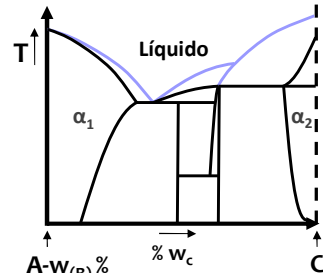
3.3.1. Caracterización del sistema con herramientas de software

3.3.1.1. Caracterización termodinámica del sistema Cu-Ni-Si con ThermoCalc

La caracterización termodinámica del sistema de aleación Cu-Ni-Si se ha realizado con el software de cálculo termodinámico ThermoCalc con el fin de determinar posibles composiciones de aleación maestra con las características térmicas adecuadas, es decir, susceptibles de fundir por debajo de las temperaturas de sinterización más comunes y en un rango de temperaturas determinado. La base de datos utilizada para el diseño ha sido SSOL4.

Los cálculos se han basado en dos tipos de proyecciones, cuya representación esquemática se muestra en la Tabla III-4. Las secciones isotermas del sistema ternario se han realizado a las temperaturas de sinterización o ligeramente por debajo de las mismas para determinar áreas de líquido a la temperatura deseada y acotar la búsqueda a estos rangos de composiciones. Complementariamente a estas secciones, el barrido de cortes verticales en estas áreas ha permitido estudiar los rangos de fusión de estas composiciones y determinar el efecto de contenido de cada uno de los elementos de aleación en el comportamiento térmico del sistema. A partir de esta caracterización, se ha realizado una propuesta de seis composiciones Cu-Ni-Si candidatas.

Tabla III-4. Secciones realizadas para la búsqueda de composiciones formadoras de fase líquida con las características térmicas adecuadas

Cálculos termodinámicos realizados	Objetivos
<p>Sección isoterma del sistema ternario A-B-C</p>	<ul style="list-style-type: none">▪ Definir áreas de líquido por debajo de la temperatura de sinterización▪ Determinar rangos de composiciones formadoras de fase líquida
	
<p>Sección vertical Diagrama temperatura-composición del sistema A-B-C con un contenido fijo en B</p>	<ul style="list-style-type: none">▪ Determinar T_{liquidus} y T_{solidus} y rangos de solidificación▪ Influencia de los elementos de aleación en las temperaturas
	

3.3.1.2. Caracterización termodinámica del sistema Fe-CuNiSi con ThermoCalc

Además, el software ThermoCalc se ha empleado para obtener diagramas de fase pseudo-binarios del sistema Fe-MA (con las composiciones candidatas de aleación maestra). Con ellos, se ha determinado la solubilidad de cada sistema, en particular, la solubilidad del Fe en el líquido ha sido el principal foco de interés, pues anticipa el carácter disolutivo de la fase líquida y el grado de interacción entre las fases durante un proceso real de sinterización.

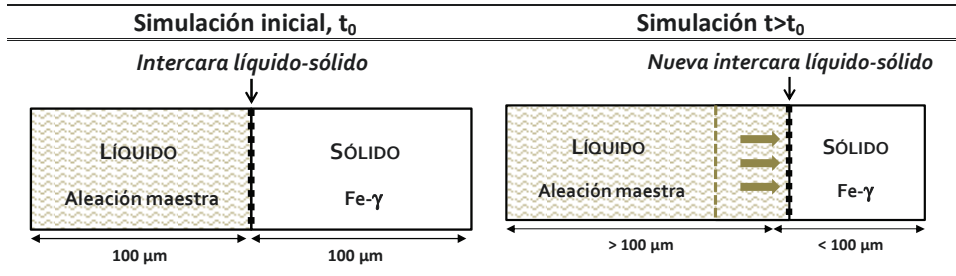
3.3.1.3. Caracterización cinética del sistema Fe-CuNiSi con DICTRA

El software DICTRA (*Diffusion Controlled TRAnsformations*) permite simular la cinética de las transformaciones y los procesos de difusión a altas temperaturas. Esta herramienta de simulación se basa en datos termodinámicos proporcionados por ThermoCalc y en datos de difusión calculados a partir de las bases de datos de movilidad disponibles [4, 5].

En este estudio, se ha hecho uso de DICTRA durante el diseño de las composiciones de las aleaciones maestras con el fin de simular los procesos que tienen lugar en la intercara formada por el líquido (MA) y el sólido (Fe) cuando se encuentran en contacto. En concreto, las simulaciones permiten describir procesos de difusión, disolución y/o precipitación en la intercara del sistema líquido-sólido.

El sistema Fe-MA se ha definido en el software como una celda unitaria, dividida en dos zonas adyacentes de 100 μm cada una: el área de líquido se sitúa a la izquierda y el área del sólido a la derecha, de modo que se define una intercara entre las dos fases. Un esquema de esta disposición se muestra en la Tabla III-5. En cada una de las áreas se ha introducido la composición de la aleación maestra (área de líquido) y Fe- γ (área de sólido) respectivamente. Se ha empleado un mallado geométrico de 25 puntos de simulación por área, que permite concentrar un mayor número de puntos (donde se realizan los cálculos de la simulación) en la zona cercana a la intercara, pues en ella se desarrollan procesos difusivos (disolución, precipitación) más pronunciados, y por tanto, los cambios composicionales son más intensos. Para $t=0$, la intercara se encuentra situada en el medio de la celda, a 100 μm del punto de origen (lateral izquierdo de la celda), y a medida que aumente el tiempo de la simulación dicha intercara sufrirá un deslazamiento o cambiará de composición como consecuencia de la presencia de fenómenos difusivos entre las dos fases.

Tabla III-5. Esquema de la disposición utilizada en la simulación con DICTRA de los procesos que ocurren en la intercara del sistema líquido-sólido



La simulación se realiza a temperatura constante (a la temperatura de sinterización para la que ha sido diseñada cada composición de aleación maestra) y a diferentes tiempos, entre $0-10^5$ s. Como base de datos de cálculo termodinámico se han usado SSOL5 y TCFE7, y la base de datos de movilidad MOB2. Tras la simulación se han realizado dos representaciones de los datos:

- 1) El *desplazamiento de la intercara con el tiempo*, con el que es posible determinar la presencia de fenómenos disolutivos y de precipitación en la intercara según el movimiento del intercara, si ésta se desplaza hacia el sólido (disolución) o hacia el líquido (precipitación de nuevas fases sólidas y crecimiento de la región sólida).
- 2) Los *perfiles de Fe* en cada zona de la celda (cambios en la composición, wt. % Fe) para cada uno de los tiempos seleccionados, para cuantificar la cantidad de Fe difundido hacia el líquido o disuelto a diferentes tiempos de simulación.

3.3.2. Obtención de prototipos de aleaciones maestras

Las composiciones candidatas, seleccionadas como resultado del estudio termodinámico y cinético, se han preparado en forma de lingote. A partir de la mezcla elemental de polvos de Cu, Ni, Si se compactaron discos de 16 mm de diámetro, de aproximadamente 6 g, en una prensa uniaxial de doble efecto (prensa hidráulica manual 15 ton, Specac) y se pre-sinterizaron a 700°C durante 30min en un horno tubular de laboratorio (Carbolite) en atmósfera de Ar. Los lingotes se obtuvieron mediante un proceso de fusión de los discos en un horno de arco eléctrico bajo atmósfera estanca de He. La pre-sinterización de los compactos resultó esencial para favorecer una correcta conductividad eléctrica y disminuir las pérdidas de polvo durante la fusión. La fusión se repitió dos veces para asegurar una homogenización completa de la composición. El enfriamiento

se realizó a alta velocidad con un flujo externo de aire comprimido en las paredes del horno.

Los prototipos se utilizaron para la validación de las características térmicas obtenidas con el software ThermoCalc y formadores de gota en los ensayos de mojado e infiltración (véase *apartado 3.3.3*).

3.3.2.1. Análisis térmico diferencial (DTA) de los prototipos

Las temperaturas de solidus y liquidus de las composiciones prototipo seleccionadas en el estudio termodinámico con ThermoCalc se han validado por medio de análisis térmico diferencial DTA (*Differential Thermal Analysis*). El equipo utilizado es un analizador modelo Setsys Evolution 1700 (Setaram), que posibilita el cálculo simultáneo de análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TG). El análisis se ha realizado con 50 mg de muestra de cada lingote prototipo, hasta una temperatura máxima de 1300 °C aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C·min⁻¹. La atmósfera utilizada ha sido Ar, con un flujo continuo de 40 ml·min⁻¹.

Puesto que las aleaciones analizadas presentan un rango estrecho de fusión, el proceso de fusión se registrará como un único pico endotérmico en la señal DTA, a partir del cual se han calculado las temperaturas de solidus y liquidus de la composición, tal y como muestra la Figura III-3. Se ha tomado la temperatura de inicio del pico endotérmico como la T_{solidus} y la temperatura máxima del pico como la T_{liquidus} .

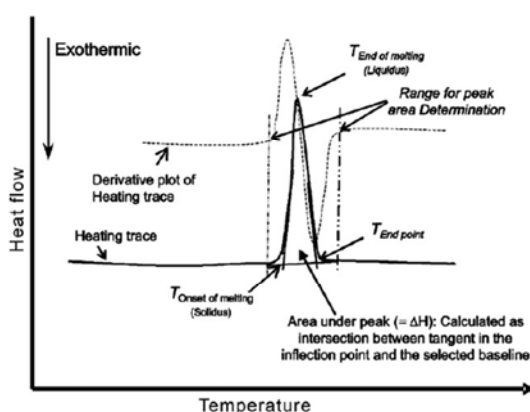


Figura III-3. Curva DTA donde se muestra un pico endotérmico asociado a una fusión y se indica el comienzo y el máximo del pico como las temperaturas de inicio y fin de la fusión [6]

3.3.3. Evaluación de la mojabilidad y capacidad de distribución de la fase líquida sobre sustratos base Fe

3.3.3.1. Equipo de medida

Se ha evaluado la mojabilidad y la capacidad de infiltración (entendida como la capacidad del líquido para penetrar y distribuirse por la red de poros disponible) de las composiciones prototipo formadoras de fase líquida sobre sustratos base Fe. Con ello, es posible predecir el comportamiento de la fase líquida en el acero durante un ciclo real de sinterización.

Para ello, se ha empleado un equipo modelo DSAHT *Drop Shape Analyzer for High Temperature* (Krüss). Las medidas se realizaron a alta temperatura (hasta 1250 °C) basándose en la técnica de gota sésil clásica, en la que el formador de gota se sitúa sobre el sustrato deseado y progresivamente da lugar a la formación de una gota sobre el mismo [7-10].

Un esquema del equipo se representa en la Figura III-4.a. Consiste en un horno tubular que lleva acoplado un sistema de iluminación y una cámara de alta resolución que permite un análisis en tiempo real de la formación de la gota y extensión del líquido sobre una superficie sólida a través de la captura sucesiva de imágenes. El conjunto gota-sustrato se sitúa sobre el portamuestras disponible, el cual se encuentra suspendido y conectado a uno de los extremos del tubo por dos varillas de alúmina. En su interior, se encuentra embebido el termopar, lo que asegura una medición de la temperatura en las cercanías del conjunto, tal y como muestra el detalle de la Figura III-4.b. La atmósfera de trabajo puede ser convenientemente ajustada, puesto que el horno dispone de un sistema de entrada y salida de gases y un sistema de vacío. En la salida de los gases se acopló además un medidor de punto de rocío para un mayor control de la calidad de la atmósfera.

La velocidad de captura de imágenes es ajustable, hasta un máximo de 48 fps. En este trabajo la velocidad se ajustó a 12.5 fps para obtener una imagen del proceso cada 80 ms. Las imágenes obtenidas durante el ensayo se tratan con el software de análisis *Drop Shape Analysis DSA100* que permite analizar la evolución de parámetros de medida como el ángulo de contacto, diámetro, altura y ancho de la gota, etc. mediante diferentes ajustes de matemáticos disponibles, ej. Young-Laplace, método de la tangente, ajuste de círculo y método de la altura [11].

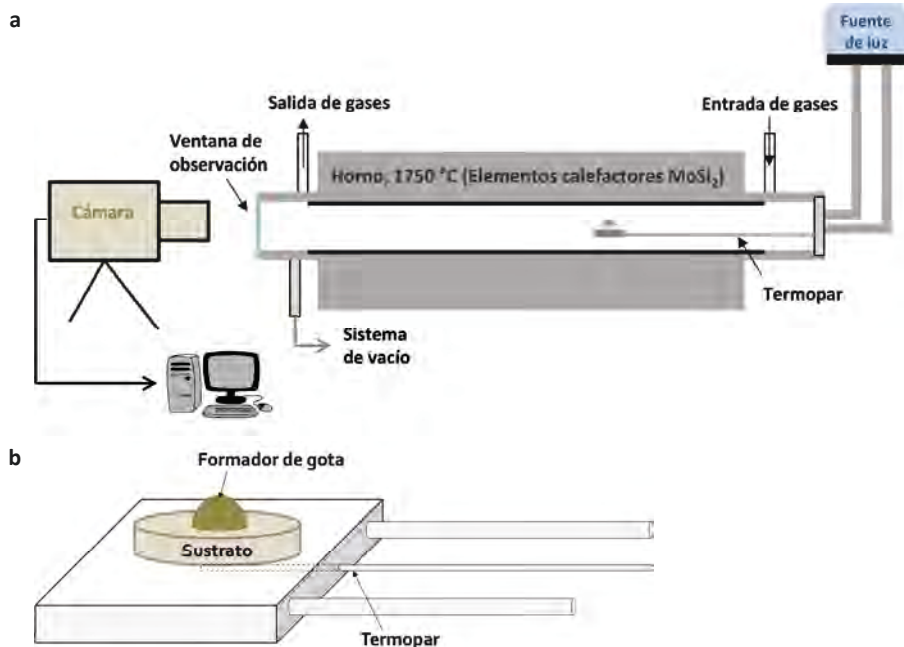


Figura III-4. (a) Esquema del equipo DSAHT utilizado para el estudio de la mojabilidad y capacidad de distribución de las composiciones formadoras de fase líquida sobre sustrato base Fe y (b) detalle de la disposición gota-sustrato en el interior del horno (adaptado de [12])

3.3.3.2. Materiales y ensayos

Los ensayos se llevaron a cabo usando la disposición gota sécil clásica y siguiendo el mismo ciclo térmico de calentamiento continuo hasta la temperatura de sinterización. La temperatura de sinterización vendrá marcada por la temperatura de fusión del formador de gota utilizado en cada caso, cuya composición ha sido optimizada para promover la formación de líquido por debajo de 1120 o 1250 °C. Los parámetros del ensayo se recogen en la Tabla III-6.

Tabla III-6. Parámetros de los ensayos de mojado e infiltración

Atmósfera	Ar, 95%N ₂ -5%H ₂
Punto de rocío	entre -21 y -19 °C
Presión	1 bar
Velocidad de calentamiento *	entre 25- 800 °C → 10 °C·min ⁻¹ entre 800 °C - T _{sinterización} → 5 °C·min ⁻¹

* Cada una de estas velocidades son las máximas recomendadas en el equipo en el rango de temperaturas especificadas

Como formadores de fase líquida se emplearon las composiciones Cu-Ni-Si prototipo en forma de lingote, obtenidos según el proceso descrito en el apartado 3.3.2, y una composición complementaria Cu-Si para evaluar el efecto de la adición de Si en la mojabilidad del Cu, reportada en [12, 13]. En cada ensayo la masa del formador de gota se mantuvo en torno a 40 mg. Las características de los formadores de gota utilizados se muestran en la Tabla III-7.

Tabla III-7. Composiciones de los formadores de gota empleados en los ensayos de mojado e infiltración

Composición, wt.%	Descripción	Preparación previa al ensayo
Cu-4Si	Lingotes fundidos en	▪ Se cortan 40 mg del lingote
Prototipos Cu-Ni-Si	horno de arco eléctrico	prototipo ▪ Limpieza en baño de ultrasonidos con etanol

Bajo estas condiciones, se han realizado dos tipos de ensayos, ensayos de mojado y ensayos de infiltración, cada uno con un objetivo diferente y un sustrato adecuado a éste. Los detalles de cada tipo de experimento se describen a continuación.

1. Ensayo de mojado sobre sustrato denso

Los ensayos de mojado se han realizado con el fin de evaluar la mojabilidad de la fase líquida sobre una superficie sólida. Se han escogido diferentes sustratos densos base Fe cuyas características se definen en la Tabla III-8. Previo al ensayo, la superficie de cada sustrato se sometió a una preparación metalográfica convencional de desbaste y pulido con alúmina (hasta 0.3 μm) [14] con el fin de eliminar impurezas, rugosidad, etc. que puedan modificar el comportamiento real del líquido.

Tabla III-8. Sustratos densos utilizados en los ensayos de mojado

Sustratos		Atmósfera del ensayo
Composición, wt.%	Descripción	
Fe	Fe metálico Grado EFP (Cometal SA)	▪ Ar
Fe-0.5C	Acero de colada UNE F1150	▪ 95%N ₂ -5%H ₂
Fe-17Cr-10Ni-2Mo-1.4Mn	Acero inoxidable austenítico de colada SAE-AISI 316L (Roldan SA, grupo ACERINOX)	

Como se ha comentado anteriormente, el estudio de la mojabilidad de las fases líquidas se ha realizado a través del análisis de las imágenes tomadas durante el proceso. A modo de ejemplo, la Figura III-5.a muestra imágenes representativas de la evolución de la gota durante uno de los ensayos. Puesto que los formadores de gota funden en un rango de temperaturas, el cambio de morfología o la evolución de la gota en los primeros instantes se debe al propio proceso de fusión. Por tanto, los valores de ángulo de contacto entre la gota y el sustrato con los que se caracteriza el mojado (véase la Figura III-5.b) se toman siempre una vez formada la gota. Para su medida, se aplica el modelo matemático que mejor se ajuste a la morfología de cada gota, tal y como se muestra en la Figura III-5.c.

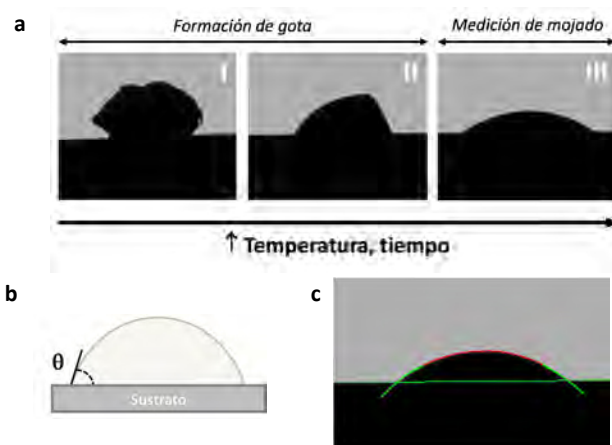


Figura III-5. (a) Imágenes obtenidas de la evolución de la gota durante un ensayo de mojado, (b) representación esquemática del ángulo de formado entre la gota y el sustrato y (c) ajuste de la gota realizado con el software DSA100

II. Ensayos de infiltración sobre sustrato poroso

Los ensayos de infiltración han permitido evaluar la capacidad de infiltración y distribución del líquido formado por la red de poros disponible en el sustrato. Se emplearon diferentes composiciones de sustratos pulvimetalúrgicos base Fe en verde, que se detallan en la Tabla III-9. Son discos de 16 mm de diámetro y en torno a 6 g a una presión de 750 MPa en la prensa uniaxial de doble efecto Specac. La atmósfera de trabajo fue 95%N₂-5%H₂ en todos los ensayos.

Tabla III-9. Sustratos en verde empleados en los ensayos de infiltración (polvos suministrados por Höganäs AB, Sweden)

Composición wt. %	Descripción	Densidad* y porosidad abierta
Fe	Polvo de Fe atomizado en agua, grado ASC 100.29 (Höganäs AB)	$\rho_v = 7.28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $P_{\text{abierto}} = 8.6 \%$
Fe-0.5C	Polvo de Fe atomizado en agua, grado ASC 100.29 (Höganäs AB) Grafito UF4 Kropfmühl	$\rho_v = 7.23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $P_{\text{abierto}} = 8.3 \%$
Fe-1.8Cr	Polvo de Fe prealeado con Cr atomizado en agua, grado Astaloy CrA (Höganäs AB)	$\rho_v = 7.16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $P_{\text{abierto}} = 9.2 \%$

* La densidad se ha calculado siguiendo la norma MPIF 42:1986 [15]

El proceso de infiltración de una gota en un sustrato poroso se esquematiza en la Figura III-6. La penetración del líquido a través de los poros provoca una continua disminución en la altura de la gota. En estos ensayos, la capacidad de infiltración del líquido se evalúa a partir del cambio de la altura de la gota frente al tiempo, en particular, a partir de la altura de la gota normalizada, calculada como el cociente entre la altura a cada instante y la altura inicial:

$$h_{\text{normalizada}} = \frac{h}{h_0} \quad (3.1)$$

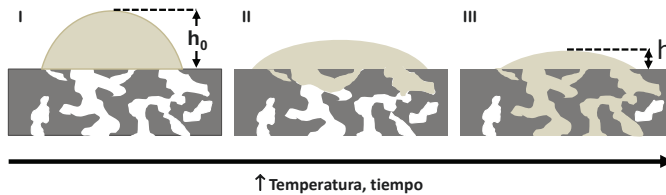


Figura III-6. Esquema del proceso de infiltración de una gota en un sustrato poroso donde se indica la disminución en la magnitud de la altura de la gota ($h_0 \rightarrow h$)

3.3.3.3. Caracterización de la sección transversal del conjunto gota-sustrato

El estudio de la sección transversal del conjunto gota-sustrato es esencial para determinar el tipo de interacción entre las fases: inerte, disolutiva o reactiva. Según el tipo de interacción, se producen diferentes modificaciones de la intercara sólido-líquido, como la formación de un cráter o la precipitación de nuevas fases. La naturaleza de esta interacción ha sido previamente

caracterizada termodinámicamente con el uso de softwares (como se describe en el apartado 3.3.1), por lo que este análisis permite, además, corroborar los resultados teóricos obtenidos.

La sección transversal se preparó siguiendo el procedimiento metalográfico estándar, hasta un pulido con alúmina $0.3\ \mu\text{m}$ [14]. Como ataque, se ha utilizado una solución de Nital 2% (2 ml HNO_3 , 98 ml de etanol) para revelar los microconstituyentes presentes en la matriz metálica.

Para el estudio metalográfico se hizo uso de:

- ✓ Microscopía óptica (LOM Light Optical Microscopy), para lo que se empleó un microscopio óptico con cámara de alta resolución acoplada Olympus GX71.
- ✓ Microscopía electrónica de barrido (SEM Scanning Electron Microscopy). El modelo de microscopio utilizado es Philips XL-30 con filamento de wolframio con un analizador EDAX DX-4. Esta sonda se utilizó para realizar análisis semicuantitativo de la composición de la intercara líquido-sólido a través de análisis de línea. El potencial utilizado para el análisis fue 15-20 kV.

3.4. CONSOLIDACIÓN DE ACEROS MODIFICADOS CON ALEACIONES MAESTRAS

Los aceros sinterizados de este trabajo se fabricaron mediante el proceso pulvimetalúrgico convencional de mezcla, compactación y sinterización.

Se han desarrollado diferentes composiciones a lo largo de este trabajo, que se especifican al principio de cada capítulo de resultados. Las composiciones de los aceros sobre los que se han evaluado las propiedades mecánicas se han diseñado siguiendo un plan experimental estadístico. El resto de aceros presentan contenidos en aleación maestra y grafito por debajo de 2 y 0.7 wt.% respectivamente. Además, se ha incorporado 0.6wt.% lubricante en mezcla en todos los aceros, excepto en aquellos utilizados en los ensayos de dilatometría (en un dilatómetro convencional).

A continuación, se describe el método de selección y obtención de los aceros del estudio.

3.4.1 Selección de composiciones basada en un diseño estadístico

La selección de composiciones de los aceros sinterizados se ha realizado en base a un diseño estadístico de experimentos (*Design of Experiments, DOE*). Con este plan experimental es posible estudiar el efecto de cada factor seleccionado (denominados variables independientes) sobre diversas variables respuesta (denominados variables dependientes), así como los efectos combinados de los factores sobre dichas variables [16, 17].

En este estudio, se ha planteado el uso de un diseño factorial de tres factores a tres niveles (véase la Tabla III-10). Cada una de las variables independientes (contenido en aleación maestra, contenido en carbono y tamaño de partícula de la aleación maestra) se varía en tres contenidos (tres niveles) para evaluar el efecto sobre la respuesta mecánica y las propiedades físicas de los aceros sinterizados.

Con el fin de optimizar el número de experimentos se ha adaptado el plan experimental a un diseño factorial fraccionado, que consiste en un diseño reducido de experimentos con el que es posible evaluar los efectos individuales de los factores sobre las variables respuesta pero prescinde de algunos efectos combinados entre los factores.

Tabla III-10. Variables independientes y niveles considerados en el diseño de experimentos

Variable independiente	Niveles		
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Contenido en MA (wt.%)	1%	2%	4%
Contenido en carbono (wt.%)	0.25%	0.47%	0.75%
Tamaño de partícula de la MA (μm)	$d_{90} \sim 20 \mu\text{m}$	$d_{90} \sim 45 \mu\text{m}$	$d_{90} \sim 75 \mu\text{m}$

3.4.2. Obtención de los compactos en verde

Las mezclas de los componentes se realizan en una túrbula y se consolidan mediante compactación uniaxial a una presión de 600 MPa, en una prensa de doble efecto.

3.4.3. Sinterización

Los compactos modificados con polvos de aleación maestra fueron sinterizados en un horno industrial de cinta en Höganäs AB, hasta la temperatura de

sinterización deseada (1120 o 1250 °C) durante 30 min en atmósfera reductora 95%N₂-5%H₂. La velocidad de enfriamiento empleada tras el tramo isoterma fue de 0.8 °C·s⁻¹.

3.4.3.1. Tratamiento de *sinter-hardening*

En una serie de componentes, se realizó un tratamiento de *sinter-hardening* (o de enfriamiento forzado) tras el tramo isoterma a la temperatura de sinterización. En el caso de las composiciones sinterizadas a 1120 °C, tras un mantenimiento de 30 min se aplicó el enfriamiento rápido. Sin embargo debido a restricciones térmicas, el tratamiento de las composiciones sinterizadas a mayor temperatura se realizó en doble paso. Primero, se sinterizó hasta 1250 °C con 30 min de mantenimiento seguido de un enfriamiento convencional a 0.8 °C·s⁻¹ y, se sinterizó de nuevo hasta alcanzar 1120 °C con enfriamiento forzado.

Para el cálculo de la velocidad de enfriamiento forzado, se ha linearizado la velocidad en el tramo entre 900 y 300 °C donde se produce la transformación austenítica, y por tanto resulta el tramo más importante a considerar en este tipo de tratamientos de endurecimiento.

Según la expresión (3.2) se ha aplicado un enfriamiento de 1.8 °C·s⁻¹ en los aceros del estudio.

$$\text{Velocidad de enfriamiento } [^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}] = \frac{\Delta T_{900-300\text{ }^{\circ}\text{C}} [^{\circ}\text{C}]}{\Delta t_{900-300\text{ }^{\circ}\text{C}} [\text{s}]} \quad (3.2)$$

3.5. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS MODIFICADOS CON ALEACIONES MAESTRAS

3.5.1. Densidad

La densidad de los compactos en verde y sinterizados se ha determinado según el método de inmersión en agua descrito en la norma MPIF 42:1986 [15], basado en el principio de Arquímedes. Las piezas fueron previamente lacadas (sellante comercial, *ref. RS 569-307*) con el fin de sellar la porosidad y evitar la penetración del agua. La densidad $\rho_{\text{Arquímedes}}$ se calculó según la siguiente expresión, a partir de la masa de la pieza pesada en aire y en agua:

$$\rho_{\text{Arquímedes}} = \frac{m_{\text{seco}}}{m_{\text{seco}} - m_{\text{mojado}}} \cdot \rho_{\text{agua}} \quad (3.3)$$

donde m_{seco} representa la masa de la pieza en aire, m_{mojado} en agua y ρ_{agua} toma un valor de 0.998 g·cm⁻³ a 23 °C.

Además, en algunos compactos sinterizados se ha medido su densidad con un picnómetro de helio modelo AccuPyc 1330 (Micromeritics). Esta técnica permite conocer el porcentaje de porosidad cerrada en la muestra, que se calcula según:

$$P_{cerrada} = \left(1 - \frac{\rho_{picnómetro}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (3.4)$$

donde $\rho_{teórica}$ se ha calculado por la regla de las mezclas y representa la densidad del compacto denso con la misma composición.

3.5.2. Análisis morfológico de la porosidad

La porosidad se ha caracterizado por medio de análisis de imagen con el software ImageJ (*Image Processing and Analysis in Java*).

Para el análisis, previamente se tomaron imágenes con el microscopio óptico de la superficie del acero pulida sin atacar. Con el software, se han binarizado las imágenes de tal manera que en la imagen resultante la matriz metálica queda representada como un sólido blanco y los poros como sólidos negros, véase Figura III-7.

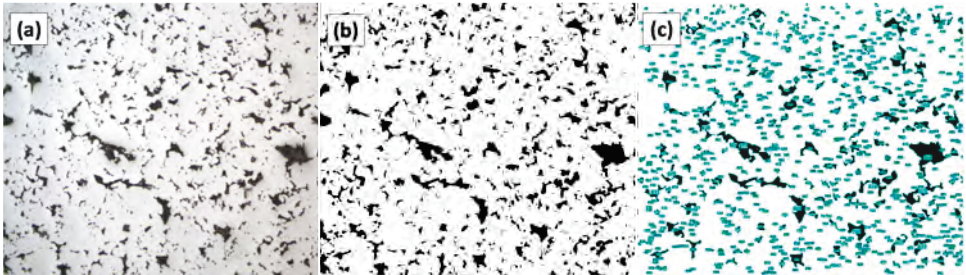


Figura III-7. Proceso del análisis morfológico de la porosidad realizado con el software ImageJ: (a) Imagen de la microestructura sin atacar, (b) imagen binarizada y (c) imagen resultante el cálculo

Se han analizado más de 2000 poros por cada acero para obtener una buena estadística. Del análisis resultante de la porosidad se han seleccionado tres parámetros geométricos, que se detallan en la Figura III-8 y Tabla III-11. El programa calcula estos parámetros de cada poro y posteriormente se toma un valor medio representativo de toda la población de poros.

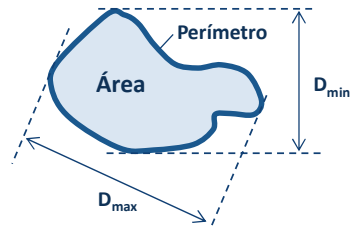


Figura III-8. Esquema de los parámetros medidos de un poro

Tabla III-11. Parámetros del poro analizados con ImageJ

Parámetro	Nombre	Descripción
Área	A	Sección transversal del poro
Factor de forma	F_{forma}	Elongación geométrica del poro $F_{forma} = \frac{D_{min}}{D_{max}}$
Factor de círculo	$F_{círculo}$	Irregularidad del borde del poro $F_{círculo} = \frac{4\pi A}{P^2}$

3.5.3. Variación dimensional

La variación dimensional se refiere al cambio longitudinal entre el compacto sinterizado y el compacto en verde. Valores positivos de variación dimensional son indicativos del hinchamiento del acero, mientras que valores negativos indican contracción. Esta propiedad se ha medido en las probetas de tracción del Capítulo 7, según la norma UNE-EN 24492:1999 [18]:

$$VD (\%) = \frac{L_{sinterizado} - L_{verde}}{L_{verde}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

3.5.4. Análisis térmico diferencial (*Differential Thermal analysis, DTA*)

Las temperaturas de solidus y liquidus reales de las aleaciones maestras atomizadas se han obtenido mediante análisis térmico diferencial en un equipo Netzsch STA 449. Estas temperatura se han determinado sometiendo muestras (40-60 mg) tomadas de compactos en verde a un ciclo térmico hasta 1300°C en Ar, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 20 °C·min⁻¹.

3.5.5. Ensayos de dilatometría para el estudio de la estabilidad dimensional

Los ensayos de dilatometría se han llevado a cabo para cuantificar los cambios dimensionales que se producen en un acero durante un ciclo térmico programado. En particular, se ha evaluado la contribución de la formación del líquido y su extensión en la estabilidad dimensional de los aceros. Para ello, se han diseñado dos tipos de ensayos, ensayos de sinterización interrumpida y ensayos de ciclo completo, para los que ha empleado un tipo de dilatómetro diferente en cada caso:

1. Ensayos en dilatómetro de temple

El equipo utilizado es un dilatómetro de temple modelo BAHR DIL 805 A/D, que permite aplicar elevadas velocidades de enfriamiento desde la temperatura deseada y “congelar” así la microestructura formada. El estudio realizado en este

tipo de dilatómetro se centra en evaluar la influencia de las características de la fase líquida formada (solubilidad, capacidad de distribución, etc.) en el fenómeno de hinchamiento típico de la sinterización con fase líquida transitoria [19-21].

Se han diseñado ensayos de sinterización interrumpida a temperaturas intermedias entre la temperatura de solidus de las aleaciones maestras atomizadas (obtenida por DTA, como se describe en el apartado 3.4.3) y la temperatura de sinterización para la cual ha sido diseñadas cada aleación maestra. Estos ensayos persiguen fundamentalmente dos propósitos:

- ✓ Cuantificar la magnitud del hinchamiento ligado a la formación y extensión del líquido en cada etapa, desde que se forma el primer líquido hasta la temperatura de sinterización.
- ✓ Estudio de la evolución microestructural a medida que el líquido se forma y se distribuye.

La Figura III-9 muestra un ejemplo de las curvas de dilatometría obtenidas durante el calentamiento en el dilatómetro, hasta la temperatura programada. En ellas se mide la magnitud del hinchamiento asociado a la formación del líquido.

Se han ensayado aceros con una composición nominal Fe-0.7C-2MA y Fe1.8Cr-0.7C-2MA (wt.%), con las composiciones de aleación maestra atomizadas. Se han empleado piezas cilíndricas (10 mm de longitud y 6 mm de diámetro) en verde,

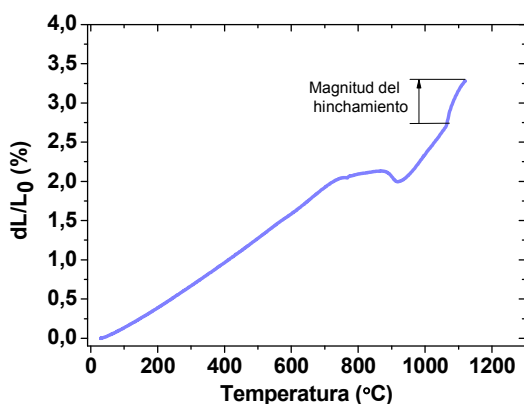


Figura III-9. Ejemplo de una curva de dilatometría obtenida con el dilatómetro de temple donde se marca la magnitud de hinchamiento

compactadas a 600 MPa. Puesto que las probetas contenían 0.6 wt% de lubricante en mezcla, ha sido necesario la aplicación de un ciclo de de-lubricación previo al ensayo. La de-lubricación se ha llevado a cabo en un horno tubular de laboratorio a 600 °C durante 30 min en atmósfera de N₂. Los ensayos se han realizado en una atmósfera estática de Ar, aplicando una velocidad de

calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta la temperatura deseada y una velocidad de enfriamiento de $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ con un flujo de Ar hasta temperatura ambiente. El control de la temperatura ha sido posible mediante un termopar soldado en la zona central de la probeta.

Tras el ensayo, se ha preparado la sección transversal de las piezas ensayadas para la observación metalográfica de la microestructura en un microscopio óptico [14]. Las microestructuras han sido atacadas con Nital 2%.

II. Ensayos en dilatómetro convencional

Los cambios dimensionales que tienen lugar en los aceros modificados en el ciclo completo de sinterización se han evaluado con un dilatómetro modelo Netzsch DIL 402C. Se han usado probetas en verde de ensayos Charpy modificadas 55X10X6 mm, compactadas a 600 MPa. Las composiciones nominales investigadas han sido Fe-0.7C-2MAy Fe1.8Cr-0.7C-2MA (wt.%), y las composiciones Fe-0.7C y Fe1.8Cr-0.7C que han servido de referencias, todas ellas sin adición de lubricante en mezcla. Con el fin de evaluar la influencia de la atmósfera, los ensayos se han realizado en Ar, N₂ puro y 90%N₂-10%H₂ bajo el mismo ciclo térmico: desde temperatura ambiente hasta 1300 °C con un tiempo de mantenimiento de 1h, aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.5.6. Microscopía

El análisis microestructural de los aceros sinterizados se realizó siguiendo la preparación metalográfica convencional, de desbaste y pulido con diamante. El agente de ataque utilizado fue Nital 2%. Se obtuvieron imágenes de la microestructura con un microscopio óptico.

Las superficies de fractura se analizaron con un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 con filamento de wolframio con un analizador EDAX DX-4.

3.5.7. Propiedades mecánicas con ensayos normalizadas

Las propiedades mecánicas evaluadas se han realizado sobre aceros sinterizados modificados con diferentes adiciones de aleación maestra y grafito (*Capítulo 7*) se describen a continuación:

I. Dureza Vickers, según la norma UNE-EN ISO 6507-1:2006 [22]. Se realizaron medidas de dureza Vickers HV10 con una carga de 10 kg durante 10 s.

II. Ensayo de tracción, según la norma UNE-EN ISO 10002-1:2002 [23].

III. Impacto con péndulo Charpy, según la norma UNE-EN ISO 25754:1999 [24].

3.5.8. Ensayos de tracción con micromáquina

Se han realizado ensayos de tracción con una micromáquina que ha sido acoplada en la cavidad del microscopio electrónico de barrido (SEM) para realizar ensayos *in-situ*. Estos ensayos permiten un estudio *in-situ* del comportamiento a fractura de los aceros sinterizados. En particular, el estudio se ha centrado en la evolución de las deformaciones plásticas locales y la nucleación y vías de propagación preferente de grietas cuando el material está sometido a una carga uniaxial hasta fractura.

El objetivo de los ensayos *in-situ* es observar la evolución de la microestructura con la deformación para poder definir los mecanismos de fractura asociados a estos aceros modificados. Por tanto, se han considerado diferentes composiciones y condiciones de sinterización con el fin de generar una variedad de microestructuras. En la Tabla III-12 se recogen las composiciones nominales y parámetros empleados en los ensayos. Una descripción más detallada de los aceros así como la nomenclatura empleada se especifican al principio del Capítulo 6.

Tabla III-12. Composiciones y parámetros de los ensayos de tracción con micromáquina

Composiciones nominales, wt.%	Fe-0.47C-1MA y Fe-1.8Cr-0.47C-2MA
Compactación	600 MPa en prensa de doble efecto En forma de disco
Sinterización	Temperaturas y tiempo: 1120 o 1250 °C, 30min Atmósfera: 95%N ₂ -5%H ₂ Velocidades de enfriamiento: 0.8 y 1.8 °C·s ⁻¹

Bajo estas condiciones se han obtenido discos sinterizados de 25 mm de diámetro, a partir de los cuales se han mecanizado las micro-probetas mediante electroerosión por corte de hilo con las dimensiones que se muestran en la Figura III-10. La geometría y dimensiones de estas probetas han sido específicamente diseñadas para este estudio, basándose en estudios previos en los que la caracterización mecánica de los materiales (ej. materiales nanoestructurados o aceros de alta resistencia) se realiza con este tipo de probetas [25-27]. La inspección *in-situ* se realiza en torno al área central de la microprobeta, cuya sección ha sido reducida (hasta 1 mm) con el fin de

concentrar en este área las tensiones y facilitar la visualización del crecimiento y progresión de grietas.

En todos los ensayos, las microprobetas utilizadas se pulieron hasta un acabado $0.3 \mu\text{m}$ en alúmina, y para los ensayos *in-situ* la superficie de la probeta fue además atacada con una solución Nital 2%.

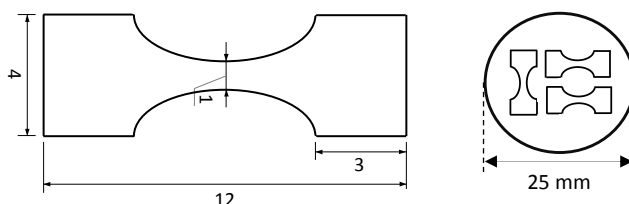


Figura III-10. Esquema de las dimensiones de la microprobeta (en mm) de espesor 1 mm y vista superior del disco sinterizado a partir del cual se han mecanizado las microprobetas mediante electroerosión por corte de hilo

Los ensayos se han llevado en a cabo usando un módulo de tracción modelo *Kammrath and Weiss* a temperatura ambiente, provisto de una célula de carga de 10kN. En la Figura III-11 se presenta el módulo de tracción utilizado y la disposición de las probetas durante los ensayos. La velocidad de desplazamiento de las mordazas ha sido en todos los casos de 10^{-3} s^{-1} , hasta provocar la fractura en el material. El microscopio SEM utilizado es un modelo Zeiss EVO MA15.

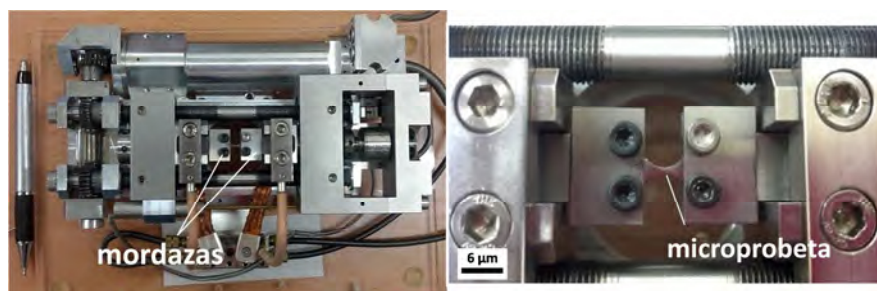


Figura III-11. Micromáquina de tracción utilizada en los ensayos *in-situ* y zoom de la disposición de la microprobeta durante el ensayo

Los primeros ensayos de tracción se realizan fuera de la cámara del SEM. Durante estos ensayos registraron la fuerza y el desplazamiento para el posterior cálculo de la tensión y la deformación en cada material. Estos valores sirvieron como referencia para determinar las deformaciones a las cuales se llevarían a cabo las paradas con el fin de tomar micrografías *in-situ* de la microestructura. Sin embargo, puesto que las dimensiones de las probetas no están normalizadas,

no se han utilizado estos datos para evaluar las propiedades mecánicas de los aceros.

Se realizaron dos tipos de ensayos, y que se describen en los siguientes epígrafes:

- ✓ Ensayo *in-situ* de descarga completa
- ✓ Ensayo *in-situ* sin descarga

3.5.8.1. Ensayo *in-situ* de descarga completa

En este ensayo de tracción dentro de la cámara del SEM, se ha sometido el acero a diversos procesos de carga y descarga una vez superado el límite elástico del material. En la Figura III-12 se presenta la curva tensión-deformación obtenida en uno de los ensayos. La carga se ha interrumpido periódicamente (como

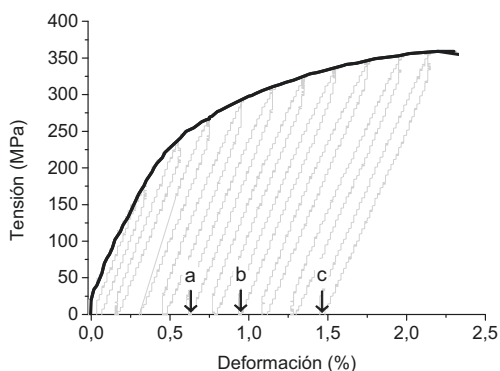


Figura III-12. Curva tensión-deformación de un acero tras un ensayo *in-situ* de descarga

indican las líneas grises) a diferentes niveles de deformación. En general, se han realizado entre 8-10 paradas por material. Tras cada descarga, y una vez completada la recuperación elástica del material, se toman imágenes SEM (ej. *a*, *b* y *c* en la gráfica) del área central de la probeta. De esta manera, es posible monitorizar los cambios microestructurales en el acero a medida que aumenta el nivel de

deformación plástica.

Las imágenes tomadas se han utilizado para estudiar la distribución de las deformaciones plásticas locales y su evolución hasta la fractura final. Se han obtenido mapas de deformación mediante la técnica de Correlación Digital de Imágenes (DIC, *Digital Image Correlation*). Los detalles de su funcionamiento se recogen a continuación.

1. Técnica de Correlación Digital de Imágenes (DIC)

La Correlación Digital de Imágenes (DIC, *Digital Image Correlation*) es una técnica óptica no invasiva que en las últimas décadas se ha empelado exitosamente para el estudio de los mecanismos de deformación y fractura de aleaciones de Ti,

aceros de elevada resistencia ej. dual-phase o TRIP, espumas de Al, etc. Esta técnica es capaz de proporcionar el campo completo de deformaciones del material a partir del análisis de imágenes acromáticas (en escala de grises) de la superficie del material sometido a diferentes estadios de deformación [26, 28-30].

En este trabajo, la técnica DIC se ha empleado en combinación con los ensayos de tracción *in-situ* de descarga con el fin de obtener información precisa de la distribución de las deformaciones plásticas locales en aceros sinterizados. El análisis de estos resultados ha permitido realizar un estudio detallado de la influencia de ciertos aspectos microestructurales (porosidad, microconstituyentes) en la localización y evolución de la deformación en este tipo de aceros. Para ello, se ha empleado el software de correlación Vic-2D 2009 Digital Image Correlation (VicSNAP, Correlated Solutions Inc.) [31] y las imágenes SEM de los ensayos *in-situ* con descarga tomadas después de cada parada.

Para el cálculo, el software requiere imágenes en escala de grises con una distribución heterogénea de tonalidades. En muchos trabajos estas imágenes se generan aplicando una base de pintura blanca sobre la superficie de la probeta sin deformar y una serie de puntos negros aleatoriamente situados. Sin embargo, si el análisis se realiza a partir de imágenes SEM de la microestructura, las propias características microestructurales (ej. matriz, poros, defectos, fases, etc.) generan la diversidad de tonalidades necesaria. Como consecuencia de la deformación aplicada en el material, dichos puntos o aspectos característicos de la microestructura sufren un desplazamiento respecto a su posición inicial (sin deformar). El software es capaz de rastrear dichos desplazamientos y definir a partir de los mismos el campo de deformaciones correspondiente. Las bases de este cálculo se explican brevemente a continuación.

Si se considera un pixel i , su posición en la imagen deformada puede definirse a partir de la posición inicial (X_i) y el vector de desplazamiento (u_i) según:

$$x_i = X_i + u_i \quad 3.6$$

Sin embargo, el software no analiza el desplazamiento de un solo pixel, sino el de pequeñas áreas que comprenden un subconjunto de píxeles (denominado *subset*). En la Figura III-13.a se representa esquemáticamente una posible área (*subset*) de cálculo y su desplazamiento en la imagen deformada.

El cálculo del desplazamiento del *subset* está basado en la correspondencia de los niveles de grises dentro de estas áreas. Asumiendo que las áreas se desplazan por acción de la deformación, pero no cambian las intensidades de grises, el software es capaz de localizar las áreas en las imágenes deformadas que presenten la mayor similitud en los niveles de grises. Matemáticamente, el software realiza este cálculo a partir de iteraciones matemáticas, identificando aquellas áreas que minimicen la función residual C :

$$C(X, x) = 1 - \frac{\sum G(X)g(x)}{\sqrt{\sum G(X)^2 \sum g(x)^2}} \quad 3.7$$

donde $G(X)$ es la intensidad de grises del *subset* en la imagen inicial y $g(x)$ el homólogo en la imagen deformada. El cálculo del desplazamiento dentro *subset* comienza por el pixel central, y se desplaza en la dirección x e y para calcular el próximo punto. La longitud de dicho desplazamiento para realizar el siguiente cálculo (denominado *step size*) así como el tamaño del *subset* puede ajustarse con el software. Una vez obtenido el campo completo de desplazamientos, el mapa de deformaciones se obtiene usando mecánica lagrangiana [32, 33]. En la Figura III-13.b se muestra un ejemplo de uno de los mapas de deformaciones obtenido y el valor de las deformaciones locales alcanzado.

En este trabajo, los mapas de deformación representan la componente de la deformación en el eje y , ε_{yy} , que se ha calculado definiendo un *subset* de entre 55x55 y 80x80 píxeles, tamaños que han permitido obtener un espectro diferenciado de niveles de grises para la correlación, y un *step size* de 3, que garantiza la precisión del resultado.

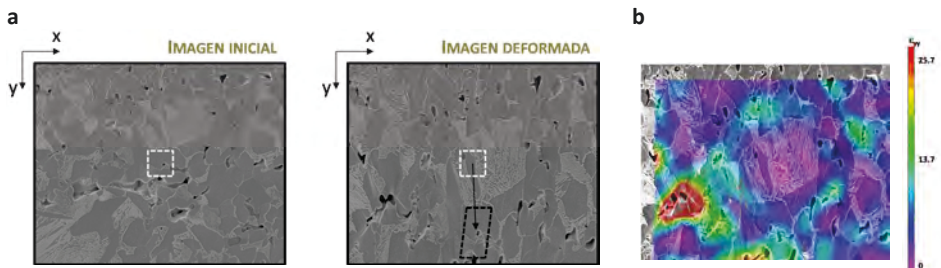


Figura III-13. Representación de: (a) cálculo de las deformaciones locales sobre una microestructura de un acero Fe-C-MA realizada por el software Vic-2D 2009 Digital Image Correlation y (b) mapa de deformación obtenido

3.5.8.2. Ensayo *in-situ* sin descarga

En este ensayo *in-situ*, la probeta se ha sometido al desplazamiento uniaxial, y por encima del límite elástico la carga se ha detenido periódicamente para tomar imágenes SEM. Sin embargo, a diferencia del ensayo descrito

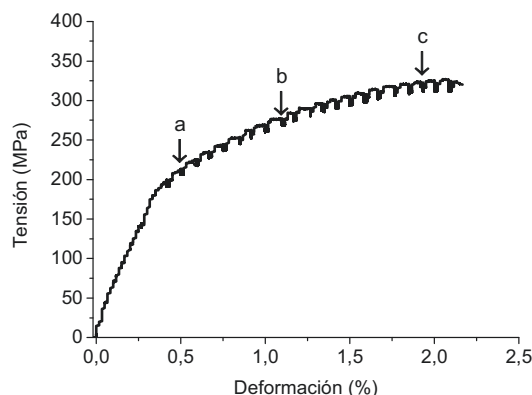


Figura III-14. Curva tensión-deformación de un acero tras un ensayo *in-situ* sin descarga

anteriormente, no se ha llevado a cabo la descarga completa en cada parada. La curva de tensión-deformación de uno de los ensayos se muestra en la Figura III-14, donde los puntos *a*, *b* y *c* indican alguno de los niveles de deformación a los que se han tomado imágenes de la microestructura.

La secuencia de imágenes obtenida se ha utilizado para determinar los sitios preferenciales de crecimiento y propagación de grietas, y la relación entre la microestructura (fases y poros) y dichos fenómenos.

REFERENCIAS

1. Höganäs, *Iron and steel powders for sintered components. Product data handbook: powder grades & sintered properties*. 2002, Höganäs, Sweden: Höganäs AB.
2. MPIF 05:1985, *Determination of sieve analysis of metal powders*. 1985.
3. ISO 13320:2009. *Particle size analysis. Laser diffraction methods*. 2009.
4. J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi and B. Sundman, *Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science*. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2002. vol. 26 (2): pp. 273-312.
5. P. Shi, A. Engström, L. Höglund, B. Sundman and J. Ågren, *Thermo-calc and DICTRA enhance materials design and processing*, in *Materials Science Forum*. 2005. pp. 3339-3346.

6. W. Banda, G.A. Georgalli, C. Lang and J.J. Eksteen, *Liquidus temperature determination of the Fe-Co-Cu system in the Fe-rich corner by thermal analysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. vol. 461 (1-2): pp. 178-182.
7. N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone and K. Nogi, *Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature*. Journal of Materials Science, 2005. vol. 40 (9-10): pp. 2271-2280.
8. N. Sobczak, A. Kudyba, R. Nowak, W. Radziwill and K. Pietrzak, *Factors affecting wettability and bond strength of solder joint couples*. Pure and Applied Chemistry, 2007. vol. 79 (10): pp. 1755-1769.
9. N. Sobczak, M. Singh and R. Asthana, *High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems- Some methodological issues*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. vol. 9 (4-5): pp. 241-253.
10. N. Eustathopoulos, M.G. Nicolas and B. Drevet, *Wettability at high temperatures*. 1999: Pergamon Materials Series.
11. R.N. Lumley and G.B. Schaffer, *The effect of solubility and particle size on liquid phase sintering*. Scripta Materialia, 1996. vol. 35 (5): pp. 589-595.
12. R. Oro, M. Campos and J.M. Torralba, *Study of high temperature wetting and infiltration for optimising liquid phase sintering in low alloy steels*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (3): pp. 180-190.
13. R. Oro, E. Bernardo, M. Campos and J. Torralba. *Spreading, wetting and infiltration behaviour in a successful reference system, Fe-C-Cu*. in EuroPM. 2011. Barcelona: EPMA.
14. *Metallography of Powder Metallurgy Materials*, in ASM Handbook, Volume 07 - Powder Metal Technologies and Applications. 1998, American Society for Metals International. p. 719-748.
15. MPIF 42:1985, *Determination of density of compacted or sintered metal powder products*. 1986.
16. G.E.P. Box, J.S. Hunter and W.G. Hunter, *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*. 2005: Wiley-Interscience.
17. A.M. Dean and D. Voss, *Design and Analysis of Experiments*. 1999: Springer.
18. UNE-EN 24492:1999, *Polvos metálicos, con exclusión de los polvos para metal duro. Determinación de la variación dimensional asociada con la compactación y sinterización. (ISO 4492:1985)*. 1999.
19. H. Danninger, *Sintering of Mo alloyed P/M structural steels*. Powder Metallurgy International, 1988. vol. 20 (4): pp. 7-11.
20. H. Danninger, R. Pötttschacher, S. Bradac, A. Šalák and J. Seyrkammer, *Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders*. Powder Metallurgy, 2005. vol. 48 (1): pp. 23-32.
21. N. Dautzenberg and H.J. Dorweiler, *Dimensional behaviour of copper-carbon sintered steels*. Powder Metallurgy International, 1985. vol. 17 (6): pp. 279-282.
22. UNE-EN ISO 6507-1:2006, *Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers*. 2006.

23. UNE-EN 10002-1:2002, *Materiales metálicos. Ensayos de tracción*. 2002.
24. UNE-EN 25754:1999, *Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Probeta sin entalla para ensayo de impacto (ISO 5754:1978)*. 1999.
25. Y.H. Zhao, Y.Z. Guo, Q. Wei, T.D. Topping, A.M. Dangelewicz, Y.T. Zhu, T.G. Langdon and E.J. Lavernia, *Influence of specimen dimensions and strain measurement methods on tensile stress-strain curves*. Materials Science and Engineering A, 2009. vol. 525 (1-2): pp. 68-77.
26. H. Ghadbeigi, C. Pinna, S. Celotto and J.R. Yates, *Local plastic strain evolution in a high strength dual-phase steel*. Materials Science and Engineering A, 2010. vol. 527 (18-19): pp. 5026-5032.
27. M. Kapp, T. Hebesberger and O. Kolednik, *A micro-level strain analysis of a high-strength dual-phase steel*. International Journal of Materials Research, 2011. vol. 102 (6): pp. 687-691.
28. B. Pan, K. Qian, H. Xie and A. Asundi, *Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: a review*. Measurement science and technology, 2009. vol. 20 (6): pp. 062001.
29. M.A. Sutton, J.J. Ortu and H. Schreier, *Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements: Basic Concepts, Theory and Applications*. 2009: Springer.
30. T. Chu, W. Ranson and M. Sutton, *Applications of digital-image-correlation techniques to experimental mechanics*. Experimental mechanics, 1985. vol. 25 (3): pp. 232-244.
31. H. Danninger and C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2001. vol. 67 (1-3): pp. 49-55.
32. L.P. Canal, C. González, J.M. Molina-Aldareguía, J. Segurado and J. Llorca, *Application of digital image correlation at the microscale in fiber-reinforced composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012. vol. 43 (10): pp. 1630-1638.
33. M. Eskandari, A. Zarei-Hanzaki, M. Yadegari, N. Soltani and A. Asghari, *In situ identification of elastic-plastic strain distribution in a microalloyed transformation induced plasticity steel using digital image correlation*. Optics and Lasers in Engineering, 2014. vol. 54: pp. 79-87.



Diseño de composiciones de aleaciones maestras basadas en el sistema Cu-Ni-Si

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA TERNARIO CU-NI-SI	101
4.1.1. Estudio termodinámico del sistema Cu-Ni-Si	101
4.1.1.1. Composiciones con un punto de fusión por debajo de 1120°C....	106
4.1.1.2. Composiciones con un punto de fusión por debajo de 1250°C....	108
4.1.2. Validación experimental de las temperaturas con composiciones prototipo.....	109
4.2. ESTUDIO DEL SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO: INTERACCIÓN ENTRE LAS FASES.....	111
4.2.1. Estudio termodinámico del sistema sólido (Fe)- líquido (LP)	112
4.2.2. Estudio cinético del sistema sólido (Fe)- líquido (LP)	113
4.2.3. Mojabilidad de las fases líquidas	116
4.2.3.1. Influencia de la adición de Si en la fase líquida	117
4.2.3.2. Influencia del carácter disolutivo de la fase líquida.....	118
4.2.3.3. Influencia de la composición de la atmósfera y la fase sólida.....	120
4.2.4. Infiltración de las fases líquidas	123
4.3. SELECCIÓN DE COMPOSICIONES DE ALEACIÓN MAESTRA	126
4.4. CONCLUSIONES PARCIALES.....	128
REFERENCIAS	130

En la primera etapa de la investigación, se lleva a cabo el diseño de aleaciones maestras basadas en el sistema Cu-Ni-Si con un punto de fusión adecuado, y por debajo de las temperaturas típicas de sinterización de aceros. El estudio toma como punto de partida la metodología de optimización de aleaciones maestras desarrollada en las últimas décadas [1-3], en el que la combinación de datos teóricos y experimentales permite determinar con exactitud las características térmicas de la fase líquida y su comportamiento en contacto con la fase sólida.

En este capítulo se lleva a cabo el análisis de dos aspectos:

- El estudio del **sistema de aleación Cu-Ni-Si**. Se realiza el estudio termodinámico del sistema Cu-Ni-Si con el programa de cálculo termodinámico ThermoCalc, cuyos resultados (temperaturas de liquidus, solidus, rangos de fusión) se contrastan con una validación experimental de las composiciones en forma de lingote.
- La caracterización de la **interacción entre las fases líquida y sólida**. Se estudian diferentes aspectos de la interacción líquido-sólido que permiten identificar los fenómenos más influyentes en la evolución de la fase líquida durante un proceso de sinterización. Con la herramienta de software de simulación cinética DICTRA se predice la naturaleza (inerte, disolutiva o reactiva) y el grado de interacción entre las fases. Este estudio se complementa con ensayos de mojado e infiltración que permiten evaluar la mojabilidad y capacidad de distribución de las fases líquidas bajo diferentes condiciones de sinterización.

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA TERNARIO CU-NI-SI

El principal reto de esta tesis es desarrollar nuevas composiciones de aleación maestra para promover la formación de una fase líquida durante la sinterización que facilite buenos niveles de densidad, estabilidad dimensional y propiedades mecánicas a bajo coste. Con la optimización del sistema de aleación se busca la reducción del nivel de aleación total en el acero lo que favorecerá un beneficio económico en el producto sinterizado.

El Cu proporciona fase líquida por debajo de 1120 °C y además actúa como vía excelente de transporte de elementos de aleación [4-6], puesto que presenta una excelente capacidad de distribución. Sin embargo, provoca un hinchamiento en el acero que conlleva, a su vez, una falta de densificación [7-9]. Mediante la adición de otros elementos de aleación como el Ni, se produce una interacción entre los elementos que es ventajosa desde un punto de vista dimensional, pues permite compensar el hinchamiento pero, además, mejorar la distribución de los elementos en el acero [10-12].

Asimismo, es necesaria la formación de una fase líquida con una buena mojabilidad, lo que se pretende conseguir con la presencia Si en la aleación maestra. Este elemento puede actuar como agente reductor y favorecer bajos ángulos de contacto durante la extensión y distribución del líquido [13, 14].

Con la introducción de estos elementos en forma de aleación maestra se pretende conseguir efectos combinados de los beneficios que aporta cada elemento de aleación y compensar también sus limitaciones con el fin de formar una fase líquida con propiedades optimizadas.

4.1.1. Estudio termodinámico del sistema Cu-Ni-Si

Con el estudio termodinámico del sistema Cu-Ni-Si se persigue la identificación de composiciones susceptibles de fundir por debajo de las temperaturas más habituales de sinterización de aceros (1120 y 1250 °C).

En las últimas décadas, el uso del software ThermoCalc ha simplificado el desarrollo de aleaciones con características térmicas específicas, y en sistemas simples (con pocos componentes) ha resultado ser una herramienta predictiva de alta precisión.

Aunque en la literatura se recurre a proyecciones con las líneas de liquidus para la búsqueda de composiciones con temperaturas de fusión adecuadas [1-3], en este trabajo se propone una caracterización termodinámica basada en el uso de secciones isothermas y verticales (temperatura-composición) del sistema ternario Cu-Ni-Si que permita identificar aleaciones con las características térmicas deseadas. Junto con la caracterización expuesta a continuación, en el *Anexo 1* se incluye una descripción complementaria del cada sistema binario y la modificación sobre las temperaturas de liquidus y solidus debido a la introducción de un tercer componente.

Las secciones isothermas permiten identificar áreas de líquido y la formación de nuevas áreas con el aumento de la temperatura. La Figura IV-1 muestra las secciones isothermas del sistema Cu-Ni-Si realizadas a 1050 °C, 1120 y 1250 °C. En ellas se han resaltado las líneas de liquidus para poder determinar los rangos composicionales que dan lugar a la formación de fase líquida.

A 1050 °C, existe líquido en el rango de composiciones Cu-Ni con contenidos en Si ente 5 % y 45 %. Además, a esta temperatura se distingue una zona de dos líquidos inmiscibles con contenidos medios en Si. A medida que aumenta la temperatura, se amplía el rango de composiciones formadoras se fase líquida, de tal manera que a 1250 °C se observa un área de líquido que abarca desde el 1 % hasta el 60 % de Si para diferentes balances de Cu-Ni.

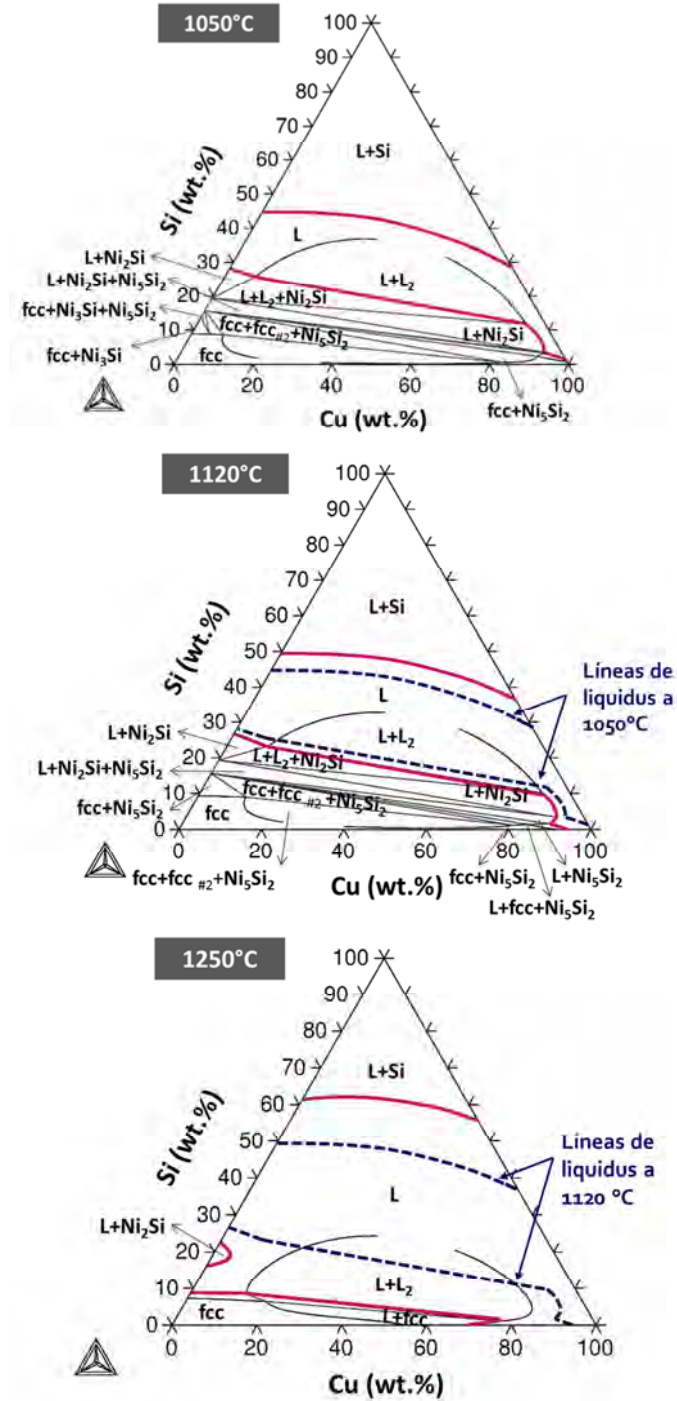


Figura IV-1. Secciones isotermas del sistema ternario Cu-Ni-Si a 1050, 1120 y 1250 °C calculadas con la base de datos SSOL4 del software ThermoCalc

Sin embargo, junto a las temperaturas de fusión, existe otra variedad de criterios que condicionan la evolución del líquido durante el proceso de sinterización y por tanto las propiedades del acero, y que han de tenerse en cuenta a la hora desde la etapa de diseño de las composiciones:

- **Contenido en Si.** La mayor limitación del uso del silicio en pulvimetalurgia es su alta afinidad por el oxígeno y su tendencia a formar óxidos muy estables. La presencia de óxidos no es deseable en la sinterización de aceros, ya que impiden el desarrollo apropiado de los cuellos de sinterización y tienen un efecto negativo en las propiedades mecánicas, en especial, en la ductilidad [2, 15, 16]. En forma de aleación maestra y en combinación con elementos de baja sensibilidad por el oxígeno, la reactividad del Si queda notablemente disminuida y con ello los problemas asociados a la oxidación. En las aleaciones maestras desarrolladas hasta el momento, el contenido en Si se ha mantenido en valores relativamente bajos, por debajo del 20 % [14, 17-21]. Por otro lado, el uso de elementos de alta afinidad por el oxígeno en fases líquidas puede presentar ciertas ventajas. Tal y como apuntan algunos estudios [13, 14], es posible la mejora de la mojabilidad de las fases líquidas en presencia de estos elementos que actúan como agente reductores. En base a estas observaciones, este trabajo prioriza la selección de composiciones con bajos contenidos en Si, que favorezcan el diseño de fases líquidas con las características deseadas, pero que a la vez mantenga bajo el riesgo de oxidación y la acción grafitizante de este elemento.
- **Rangos de fusión.** Es preferible la selección de composiciones con un determinado rango de fusión, ya que pueden aportar beneficios desde el punto de vista de control dimensional. Sin embargo, un alto rango de fusión puede acarrear ciertas complejidades a un sistema que ya es complejo de por sí. Debe tenerse en cuenta que, en este tipo de sistemas ferrosos con una alta solubilidad del líquido en el Fe, las fases líquidas creadas tienen un carácter transitorio cuyo principal uso es servir de vía rápida de distribución de los elementos de aleación, y en la medida de lo posible, activar la densificación. Si el líquido se crea durante un amplio rango de temperaturas (y por tanto tiempo de sinterización) se puede correr el riesgo de no formar el volumen de fase líquida suficiente, lo que no sólo limitaría el alcance de los elementos de aleación sino la capacidad de densificación del acero. Por tanto, y dado la sensibilidad del propio proceso de sinterización con fases

transitorias a las condiciones de sinterización e interacción entre las fases [22-24], se han considerado preferiblemente composiciones con rangos de fusión estrechos.

- **Existencia de dos líquidos inmiscibles.** Como se ha indicado antes, los cálculos termodinámicos predicen la existencia de dos fases líquidas inmiscibles (Figura IV-1). En principio, la formación de dos fases líquidas, si ambas presentan buena capacidad de mojado, distribución y una adecuada interacción con la fase sólida, no deberían afectar negativamente el proceso de sinterización. Sin embargo, desde un punto de vista tecnológico, el control dimensional y densificación de los aceros, que son dos aspectos prioritarios en este trabajo, puede resultar más complejo. Con el fin de simplificar el diseño de fases líquidas transitorias, se han considerado composiciones formadoras de líquido fuera del área composicional de líquidos inmiscibles.

En base a estas premisas, se han identificado dos posibles áreas de composiciones con las características requeridas y están representadas en la Tabla IV-1:

- Para sinterización a baja temperatura, 1120 °C, la zona rica en Cu con contenidos en Si por debajo de 5 % y de Ni menores de 9 %. Estas composiciones son excelentes candidatas, ya que presentan contenidos muy reducidos de Si y además generan la fase líquida entre 1050 y 1120 °C. El resto de composiciones se descarta puesto que existe líquido a 1050 °C y por tanto los rangos de fusión hasta alcanzar la temperatura de liquidus serían excesivos.
- A 1250 °C, se consideran composiciones basadas en Ni, con contenidos en Si entre 10 y 15 %, y contenidos en Cu por debajo del 10 %. El resto de áreas de líquido presentan excesivos contenidos en Si o rangos de fusión demasiado anchos.

Sobre cada una de las áreas indicadas en la Tabla IV-1, se realiza un barrido con secciones verticales con el fin ajustar las temperaturas de liquidus y solidus de este rango de composiciones. De esta manera es posible evaluar el efecto que produce de la adición de diferentes cantidades de elementos de aleación en estas temperaturas.

Tabla IV-1. Rangos de composición seleccionados para la identificación de composiciones con características térmicas adecuadas, sobre los que se realiza el barrido de cortes verticales

Sección isoterma	Composiciones seleccionadas	Área en el diagrama Cu-Ni-Si
T=1120 °C	Composiciones base Cu: Ni < 9 % Si < 5 %	
T=1250 °C	Composiciones base Ni: 10 % < Si < 15 % Cu < 10 %	

4.1.1.1. Composiciones con un punto de fusión por debajo de 1120°C

En las composiciones base Cu, se evalúa el efecto de la adición de Si y Ni. Los diferentes diagramas verticales (temperatura-composición) se presentan en la Figura IV-2. En ellos, se ha marcado el rango de composiciones con temperaturas de liquidus por debajo de 1120 °C. El aumento del contenido de Si del 1 a 4 % provoca una disminución de las temperaturas de liquidus así como el incremento de los rangos de fusión. Además, el incremento de Si obliga a reducir el contenido de Ni a valores por debajo del 6.5 % en la composición para mantener una temperatura de liquidus adecuada.

Al evaluar el efecto de la adición de 1% Ni, se observa un amplio rango de composiciones de Si [0-18 %] con temperaturas y rangos de fusión adecuadas. La combinación de bajos contenidos de Ni y contenidos de Si por debajo de 5%, dan lugar a la formación de fase líquida cerca de la temperatura de sinterización. El incremento de Ni provoca un aumento considerable de la temperatura de liquidus y los rangos de fusión en composiciones de Si mayores del 5%. Esto obliga a estrechar la ventana del Si a medida que aumenta el contenido en Ni. Contenidos en Si por debajo del 3.2 % favorecen la formación de fase líquida con las características térmicas adecuadas.

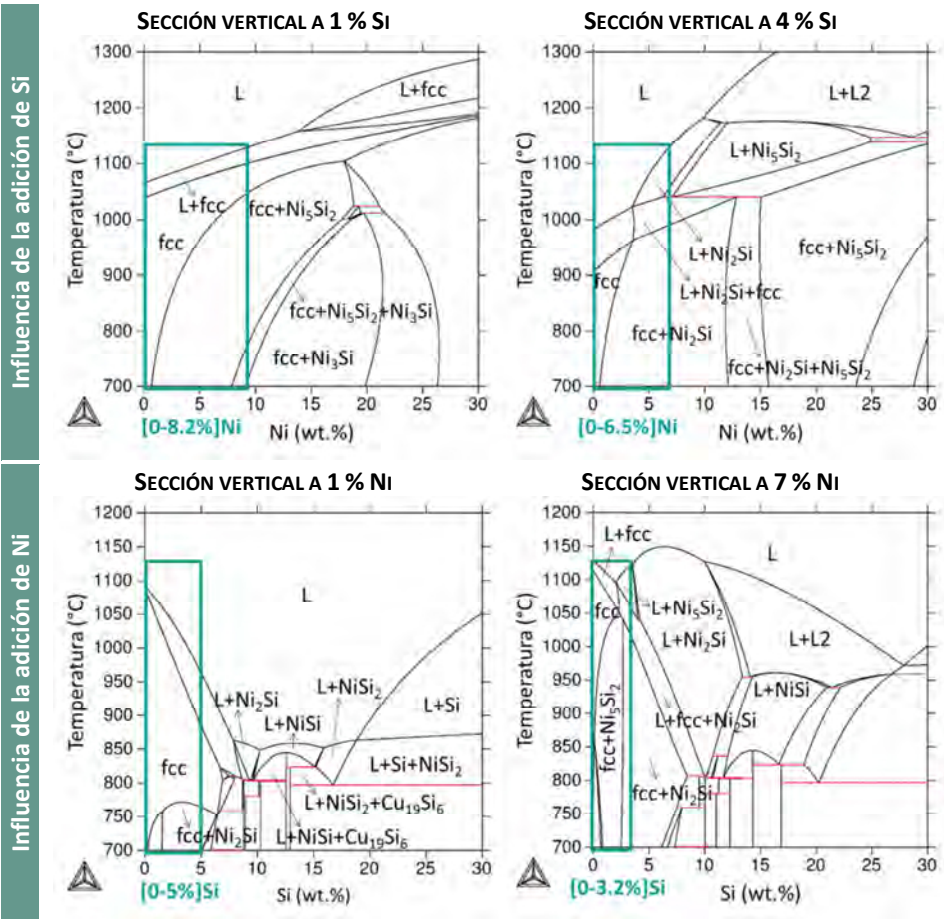


Figura IV-2. Diagramas verticales (temperatura-composición) para composiciones base Cu, en los que se evalúa el efecto de la adición de Si y Ni en las temperaturas de liquidus y rangos de fusión de las composiciones

La Tabla IV-2 recoge los cambios observados al variar los contenidos de Si y Ni. Los valores de la temperatura de liquidus y los rangos de fusión que se presentan se corresponden con la adición mínima y máxima en el rango de composiciones considerado. Así, por ejemplo, en el sistema Cu-1%Si, y composiciones con contenidos en Ni entre [0-8.2 %] presentan temperaturas de liquidus entre [1066-1120 °C], con rangos de fusión en torno a 28 °C. Con contenidos de Si por debajo de 3 % junto con contenidos en Ni menores de 5% se obtienen una variada gama de composiciones con características térmicas adecuadas.

Tabla IV-2. Composiciones base Cu con un punto de fusión por debajo de 1120 °C:
influencia de la adición de Si y Ni

Composición (wt.%)			T _{liquidus} (°C)	ΔT _{fusión} (°C)	Contenidos óptimos
Cu	Ni	Si	[0-max. %]	[0-max. %]	
	[0-8.2]	1	1066-1120	27-28	
	[0-6.5]	4	983-1120	75-131	1% < Si < 3%
Bal.	1	[0-19]	1091-863	4-66	2% < Ni < 5%
	7	[0-3.2]	1129-1120	9-100	

4.1.1.2. Composiciones con un punto de fusión por debajo de 1250°C

De la misma manera se evalúan las composiciones formadoras de fase líquida a alta temperatura. En esta ocasión, se trata de composiciones base Ni, por lo que se evalúa el efecto de la adición de Cu y Si. Los diagramas verticales se muestran en la Figura IV-3 y los resultados se recogen en la Tabla IV-3. En el sistema Ni-Si-2%Cu, se observa una reacción eutéctica a 1146 °C. Las composiciones en torno a ésta, con contenidos en Si entre 9-15% cumplen con los requisitos térmicos establecidos. Un aumento de la cantidad de Cu obliga a estrechar el rango de Si. Es importante mantener el contenido de Si por debajo de 15% para evitar la formación de dos líquidos inmiscibles. Contenidos de Si del 10% dan lugar a una ventana de composiciones de Cu con las características apropiadas.

Por tanto, contenidos en Cu por debajo del 10% y contenidos en Si cercanos al 10% promueven la formación de fases líquidas compatibles en componentes sinterizados a 1250 °C.

Tabla IV-3. Composiciones base Ni con un punto de fusión por debajo de 1250 °C:
influencia de la adición de Cu y Si

Composición (wt.%)			T _{liquidus} (°C)	ΔT _{fusión} (°C)	Contenidos óptimos
Cu	Ni	Si	[0-max. %]	[0-max. %]	
2		[8.5-15]	1250-1216	70-55	
10		[8.5-10]	1250-1202	66-56	2% < Cu < 10%
	Bal.	10	1207	58-68	9% < Si < 11%
		[0-1.3]	1236-1223	103-78	

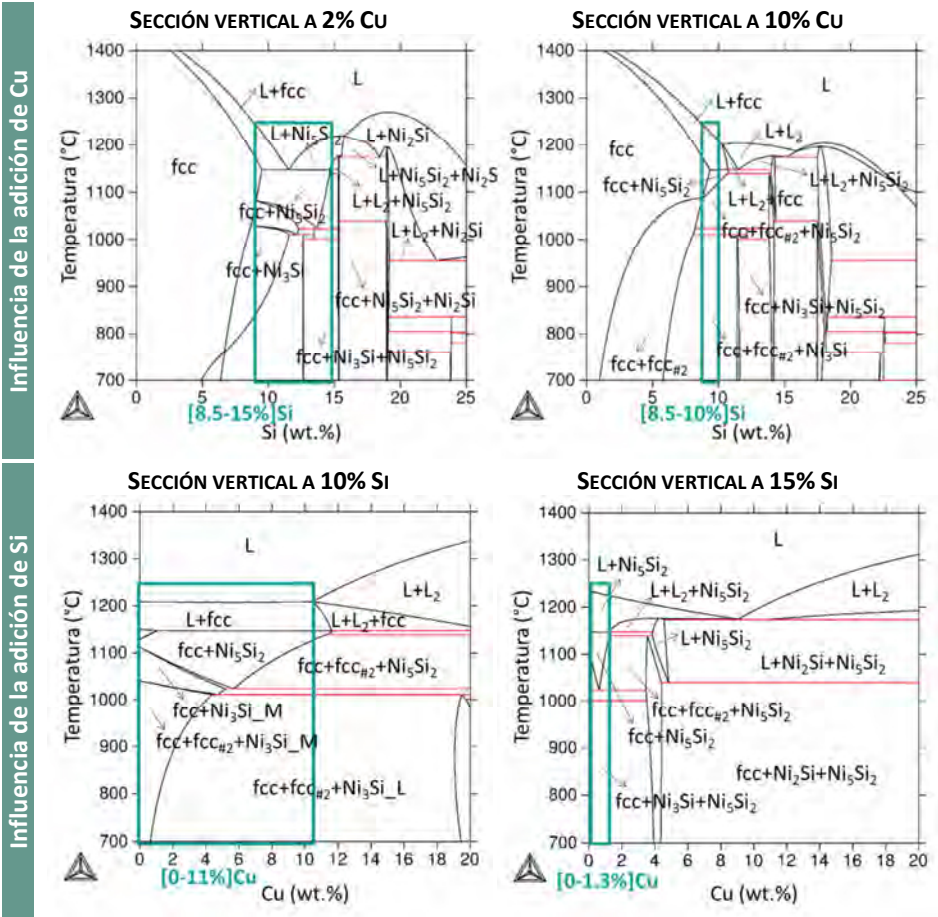


Figura IV-3. Diagramas verticales (temperatura-composición) para composiciones base Ni, en los que se evalúa el efecto de la adición de Cu y Si en las temperaturas de liquidus y rangos de fusión de las composiciones

4.1.2. Validación experimental de las temperaturas con composiciones prototipo

Con el fin de validar las temperaturas predichas por el software ThermoCalc, se seleccionan algunas composiciones que cumplan los criterios establecidos, y que por tanto, pueden ser buenas candidatas como aleación maestra. La Tabla IV-4 recoge las composiciones seleccionadas. Cada una de ellas se denomina LP del término “liquid phase”.

Para sinterización a baja temperatura se proponen tres candidatos (LP1, LP2 y LP3) que son base Cu con contenidos muy reducidos de Ni y Si. Para sinterización a 1250 °C, se han seleccionado dos composiciones base Ni (LP4 y LP5).

Tabla IV-4. Composiciones con características térmicas adecuadas para sinterización a 1120 y 1250 °C

$T_{\text{sinterización}}$	Prototipos de fase líquida	Composición (wt.%)			T_{liquidus} (°C)	T_{solidus} (°C)	$\Delta T_{\text{fusión}}$ (°C)
		Cu	Ni	Si			
1120 °C	LP1	Bal.	2	1.5	1069	1035	34
	LP2	Bal.	3	3	1043	991	52
	LP3	Bal.	5	2	1081	1043	38
1250 °C	LP4	3	Bal.	11	1176	1144	32
	LP5	10	Bal.	9.5	1223	1148	75

Las composiciones seleccionadas se obtienen en forma de lingote y sus temperaturas de liquidus y solidus se analizan mediante análisis térmico diferencial. La Figura IV-4 muestra las temperaturas de fusión teóricas (con ThermoCalc) y reales (a partir de DTA) para cada una de las composiciones elegidas.

En general, se observa una buena correlación en los valores de las temperaturas de liquidus. En todos casos, la fusión de la aleación se produce por debajo de la temperatura de sinterización estipulada. Existe más discrepancia en los valores de las temperaturas de solidus, sin embargo en todos los casos, los rangos de fusión se encuentran en valores válidos, entre los 30 y 80 °C.

Por tanto, las composiciones candidatas seleccionadas cumplen los criterios térmicos establecidos.

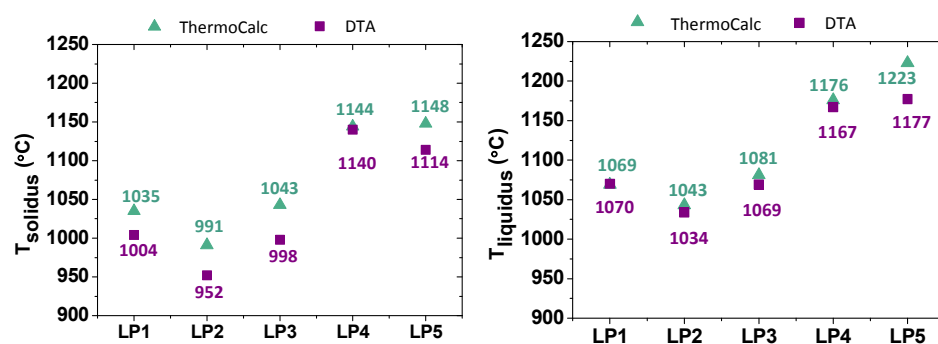


Figura IV-4. Comparación de las temperaturas de liquidus y solidus calculadas a partir de ThermoCalc y DTA

4.2. ESTUDIO DEL SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO: INTERACCIÓN ENTRE LAS FASES

Tras la formación de la fase líquida, se suceden un conjunto de fenómenos e interacciones entre el líquido formado y la fase sólida a alta temperatura que condicionan la evolución del proceso de sinterización. Por ello, durante el diseño de las fases líquidas, se pretende caracterizar (y en la medida de lo posible optimizar) el comportamiento del sistema sólido-líquido (Fe-LP) y la cinética de cada uno de los procesos que intervienen. El estudio se centra en:

- **El grado de solubilidad entre las fases.** Este parámetro determina los fenómenos de interacción entre las fases durante todo el proceso de sinterización. Entre otros, condiciona el volumen de fase líquida presente en cada instante, el grado de disolución, los cambios en la composición de las fases y la duración de los procesos. Los sistemas ferrosos presentan una condición de intersolubilidad entre las fases sólida y líquida que difiere de la condición de solubilidad unipolar ideal de sistemas sinterizados con fase líquida permanente, y que dificulta el control de los cambios dimensionales y la densificación del acero durante el proceso [23-27]. En sistemas convencionales (i.e. W-Ni, WC-Co) la alta solubilidad del sólido en el líquido es la clave para favorecer los procesos de densificación y eliminación de la porosidad. En base a estas cuestiones, el foco del diseño de las fase líquidas aquí propuestas (todas ellas de carácter transitorio) reside en caracterizar y adecuar la relación de solubilidades entre las fases, en particular, la capacidad disolutiva de las fases líquidas. Con ello se pretende predecir los cambios que se suceden en la intercara sólido-líquido y la influencia que éstos ejercen en la composición de las fases y la evolución real del líquido sobre la fase sólida.
- **La mojabilidad de la fase líquida.** Se requiere la presencia de un líquido que moje adecuadamente el sólido para asegurar cierta estabilidad dimensional, y en la medida de lo posible, densificar. En general, la evolución del mojado y su cinética están íntimamente ligados a los cambios en las energías interfaciales. La presencia de procesos de disolución, productos de reacción entre las fases u óxidos superficiales, modifica el balance de energías y por tanto gobierna el proceso de mojado [28-34]. A la hora de diseñar las fases líquidas basadas en el sistema Cu-Ni-Si, se pretende evaluar la sensibilidad de éstas a dichos fenómenos bajo diferentes condiciones de sinterización.

- **La capacidad de infiltración de la fase líquida.** Entendida como la capacidad del líquido para penetrar por la red de poros disponible, una buena capacidad de infiltración favorece la distribución homogénea de los elementos de aleación y su difusión. Bajo condiciones de mojado, el alcance del líquido y la velocidad de infiltración están gobernadas por fuerzas de capilaridad y por el grado de interacción entre las fases [24, 31]. Al igual que en los ensayos de mojado, se pretende determinar los fenómenos que modifican la infiltración de las fases líquidas Cu-Ni-Si.

Los métodos empleados para el estudio de cada uno de estos fenómenos se describen en la Tabla IV-5. Una descripción más detallada de la metodología se recoge en el *Capítulo 3*.

Tabla IV-5. Métodos empleados en la caracterización de los fenómenos de interacción entre las fases

Fenómeno	Método de caracterización
Solubilidad entre las fases	Software de cálculos termodinámicos ThermoCalc Software de cálculos cinéticos DICTRA
Mojado de la fase líquida	Estudios macroscópicos sobre sustratos densos: medida de la evolución del ángulo de contacto θ
Infiltración de la fase líquida	Estudios macroscópicos sobre sustratos porosos: medida de la evolución de la altura de la gota

4.2.1. Estudio termodinámico del sistema sólido (Fe)- líquido (LP)

La solubilidad entre las fases se determina a partir de diagramas pseudo-binarios (calculados con el software ThermoCalc). La Figura IV-5 muestra los diagramas para los sistemas Fe-LP1 (perteneciente al grupo base Cu) y Fe-LP4 (del grupo base Ni), pero es necesario indicar que el comportamiento aquí mostrado es característico de cada grupo de composiciones (véase *Anexo 2*). En los diagramas se ha marcado la solubilidad que presenta el Fe en cada una de estas fases líquidas que indica la cantidad de Fe que puede ser disuelta por cada aleación.

Las fases líquidas base Cu (LP1, LP2 y LP3) diseñadas para generar fase líquida a baja temperatura (1120 °C), son capaces de disolver bajas cantidades de Fe, en torno a 2 wt.% Fe. Por otro lado, las aleaciones maestras base Ni (LP4 y LP5) diseñadas para sinterización a alta temperatura (1250 °C), presentan un carácter disolutivo mucho más acusado en contacto con el Fe, siendo capaces de disolver hasta 35 wt.% Fe. Dada la diferencia en la capacidad disolutiva de las fases líquidas, se toma una composición representativa de cada grupo. De las aleaciones base Cu se toma la LP1, que presenta la mínima modificación en su

composición con respecto al Cu, y del segundo grupo, las aleaciones base Ni, se toma la LP4. Ambas composiciones prototipo se utilizan como punto de partida para la descripción de los fenómenos de interacción entre las fases y el comportamiento de cada uno de las fases líquidas.

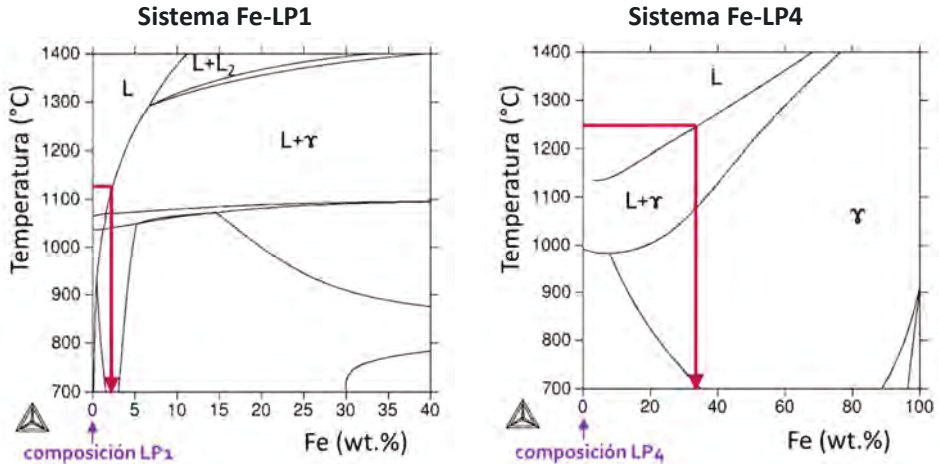


Figura IV-5. Diagramas pseudo-binarios de los sistemas LP-Fe en los que se indica la solubilidad de Fe en cada una de las fases líquidas: LP1 disuelve ~1.5 wt.% Fe y LP4 ~35 wt.% Fe a 1120 y 1250° C respectivamente

4.2.2. Estudio cinético del sistema sólido (Fe)- líquido (LP)

La presencia de estos procesos disolutivos modifica la composición y posición inicial de la intercara líquido-sólido del sistema. En cada grupo de Fe-LP dichas modificaciones serán distintas, debido al diferente carácter disolutivo de las fases líquidas. Mediante el software DICTRA es posible simular la cinética de dichos procesos y la magnitud de los mismos.

La simulación se ha llevado a cabo en base al esquema mostrado en el proceso experimental (*Capítulo 3*) sobre los sistemas Fe-LP1 y Fe-LP4, representativos de cada uno de los grupos. El sistema se representa como dos áreas contiguas: una líquida con la composición de LP seleccionada y otra sólida, correspondiente al Fe en fase austenita. La Figura IV-6 muestra la evolución de la posición de la intercara con el tiempo para los dos sistemas Fe-LP a las temperaturas de sinterización definidas (1120 °C para LP1 y 1250 °C para LP4). El área bajo la curva (zona coloreada) representa la LP y el área sobre la curva, el Fe-γ. En los primeros instantes (ms) de la interacción, la intercara no sufre ningún cambio. Después de 0.1 s se observa un desplazamiento de la intercara desde el líquido hacia el sólido en ambos sistemas. Sin embargo la magnitud del desplazamiento

es diferente para cada par Fe-LP. En el caso del Fe-LP1, el desplazamiento es de 3 μm , mientras que en el caso del Fe-LP4, la intercara se desplaza 50 μm hacia el sólido. A partir de los 10 s, la intercara se desplaza de nuevo, ésta vez desde el sólido hacia el líquido, sobrepasando en los dos sistemas la posición inicial de la intercara.

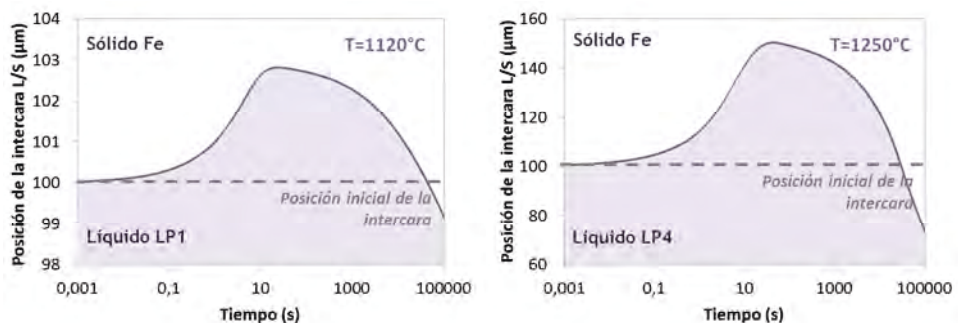


Figura IV-6. Simulaciones de la posición de la intercara L/S en cada instante realizadas con DICTRA. El área bajo la curva (morada) representa la fase líquida LP y el área sobre la curva la fase sólida Fe-austenita

Estas simulaciones ponen de manifiesto las modificaciones que sufre la intercara líquido-sólido en presencia de líquidos con cierto carácter disolutivo. Los movimientos de la intercara se han esquematizado en la Figura IV-7. El primer movimiento de la intercara hacia el sólido se produce como resultado de la disolución llevada a cabo por la fase líquida. Esta disolución es más acusada en el caso de la LP4, debido a su carácter fuertemente disolutivo (~35 wt.%Fe). Según la simulación, la cinética de la disolución es muy rápida, y ocurre en los primeros 10 s. Tras este tiempo, se alcanza la máxima solubilidad del sólido en el líquido y comienzan a precipitar fases sólidas Fe- γ con alta concentración de los elementos de aleación cerca de la intercara, lo que DICTRA interpreta como un movimiento de la intercara desde el sólido hacia el líquido.

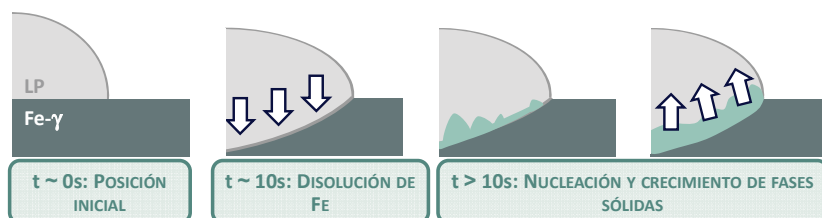


Figura IV-7. Esquema de las modificaciones que se producen en la intercara líquido-sólido y que pueden dividirse en cuatro etapas (de izqda. a drcha.): etapa inicial, disolución, precipitación y crecimiento de nuevas fase sólidas

Dichos procesos de disolución y solidificación, producen cambios composicionales en las zonas cercanas a la intercara. Las simulaciones de dichos cambios se representan en la Figura IV-8. En ellos, se muestra el contenido de Fe en las áreas definidas para diferentes tiempos de interacción.

La zona comprendida entre 0-100 μm representa la fase líquida, adyacente a la zona de Fe- γ y delimitada entre 100-200 μm . En ambos sistemas, para $t=0$ s, la intercara líquido-sólido se sitúa entre ambas fases, a 100 μm . Dado que los procesos de disolución no han comenzado, ninguna de las dos áreas sufre ningún cambio composicional: el sólido está compuesto por 100% Fe y no hay presencia de Fe en el líquido.

A medida que dichos procesos toman protagonismo ($t=10$ s), el primer cambio reseñable es el desplazamiento de la intercara líquido-sólido hacia el sólido y el cambio en la composición del líquido, como consecuencia de la disolución. Este fenómeno es más evidente en el sistema Fe-LP4, debido a los procesos de disolución acusados.

Se alcanzan cantidades de más de 30% Fe en este líquido. Para tiempos $t > 10^3$ s, el software predice una elevada difusión de los elementos de aleación desde el líquido hacia el Fe. En el sistema Fe-LP1, los elementos penetran una distancia de 50 μm , y en el caso del Fe-LP4 la difusión es mayor.

Del estadio final de la simulación (para $t=10^5$ s), se pueden extraer conclusiones de gran importancia para el diseño de estas fases líquidas. Por un lado, se espera una baja interacción entre la LP1 y el Fe durante el proceso de sinterización, y una difusión favorable de los elementos de aleación hacia el sólido. Por otro lado, la interacción entre la LP4 y el Fe es altamente disolutiva y por tanto, cabe esperar un cambio composicional en el líquido muy acusado durante la sinterización.

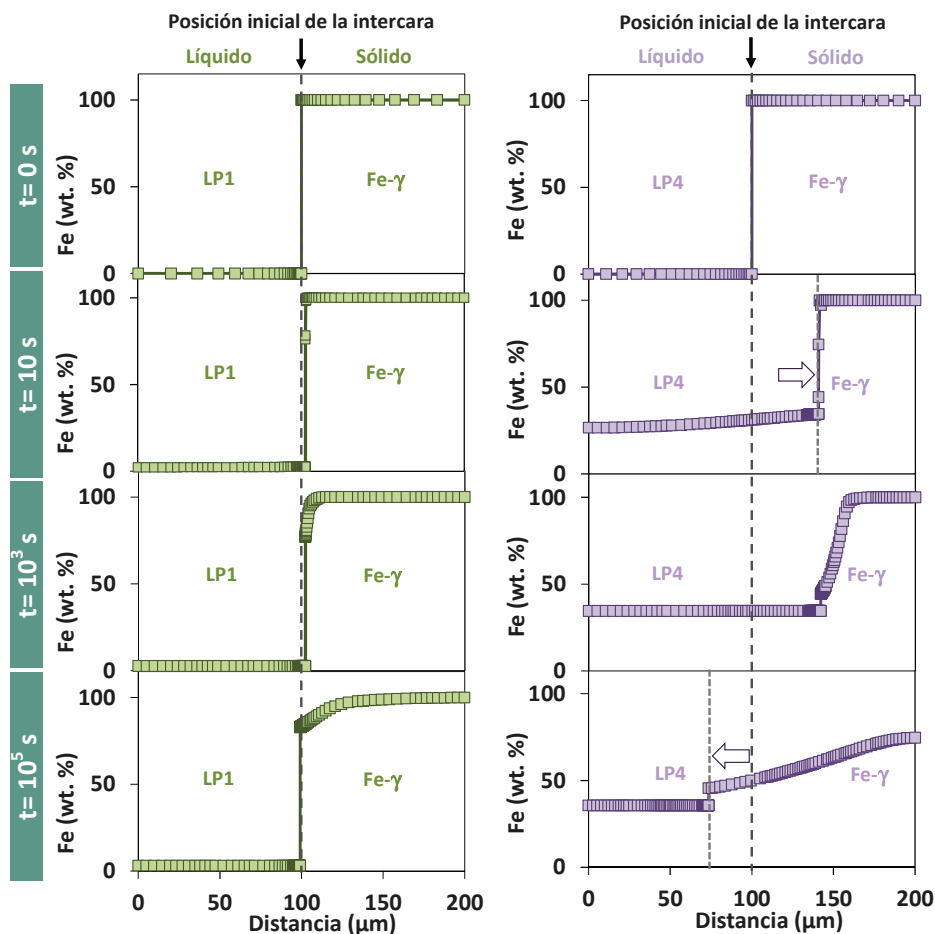


Figura IV-8. Simulaciones de los cambios composicionales de la fase líquida y sólida realizados con DICTRA. En ellos se muestra el contenido de Fe en cada una de las fases para diferentes tiempos de interacción. Las flechas indican el desplazamiento de la intercara como consecuencia de los procesos de disolución/precipitación

4.2.3. Mojabilidad de las fases líquidas

Estudios previos [29, 30, 35-37] demuestran que la evolución del mojado está fuertemente condicionada por diferentes fenómenos como la reactividad de las fases, las características del sustrato (rugosidad y composición), oxidación de las superficies metálicas, atmósfera utilizada, etc. Por ello, desde el diseño de las aleaciones maestras, se pretende evaluar la influencia de distintos parámetros en la mojabilidad de las fases líquidas. En estos ensayos, se registra la evolución en el ángulo de contacto θ formado entre la gota y el sustrato sólido con el

tiempo, con un aumento constante de la temperatura (5 °C/min) hasta la temperatura de sinterización requerida en cada caso.

4.2.3.1. Influencia de la adición de Si en la fase líquida

El primer factor a estudiar es la influencia de la adición de Si a una fase líquida base cobre. En la Figura IV-9 se muestra la evolución del ángulo de contacto para el Cu líquido y un aleación Cu-4%Si sobre un sustrato de hierro de colada y atmósfera de Ar. En el caso de Cu, se observan ángulos de no mojado (superiores a 90 °) durante todo el ensayo, hasta que prácticamente se alcanza la temperatura de sinterización. Sin embargo, con la adición de Si se produce un cambio importante en la evolución del mojado. A diferencia del Cu, para la aleación Cu-4Si se registran excelentes valores de ángulo de contacto, en torno a 32°, que gradualmente evolucionan hasta el equilibrio (0°).

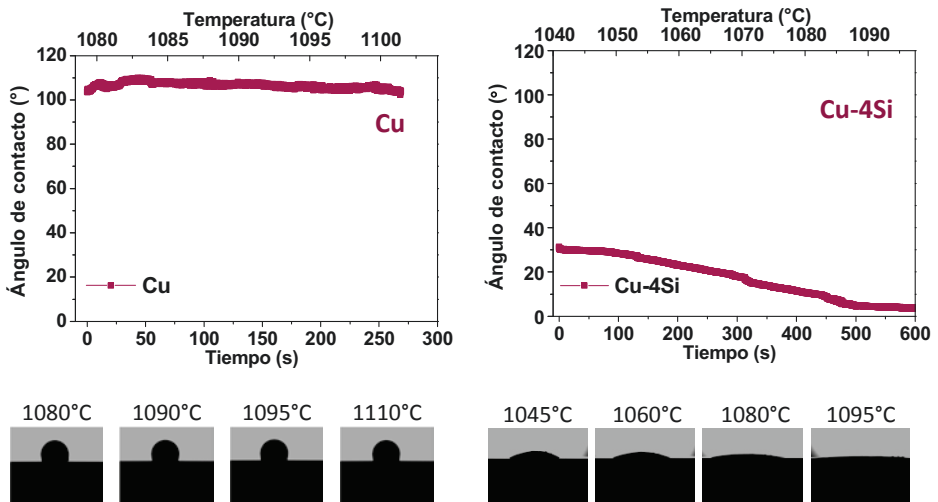


Figura IV-9. Ensayos de mojado de las fases líquidas Cu (izqda) y Cu-4%Si (drcha) sobre un sustrato denso de Fe en atmósfera de Ar

Un estudio reciente sobre mojabilidad del Cu [38] realizado con este tipo de ensayos demuestra la alta sensibilidad de este líquido a las condiciones de mojado, y en particular, a la superficie del sustrato. El Cu líquido pasa de condiciones de no mojado (como las observadas anteriormente) a condiciones excelentes de mojado en presencia de un agente reductor, bien contenido en la atmósfera como el H₂ o en el sustrato como el carbono. En la Tabla IV-6 se muestra la evolución de los valores de ángulo de contacto ($\theta_{\text{inicial}} \rightarrow \theta_{\text{final}}$) registrados en dichos ensayos. Los menores valores de ángulo de contacto se

obtienen bajo atmósfera N_2-H_2 , y más aún, sobre un sustrato de acero. Tanto el H_2 como el C promueven la reducción (al menos parcial) de la capa de óxido superficial [39, 40] que actúa de barrera para el mojado, promoviendo así la propagación del líquido [31, 41, 42].

Tabla IV-6. Evolución del ángulo de contacto durante ensayos de mojado con Cu líquido sobre sustratos base hierro [38]

Evolución del ángulo de contacto: $\theta_{\text{inicial}} \rightarrow \theta_{\text{final}} (^{\circ})$		
Sustrato	Ar	90% N_2 -10% H_2
Fe	110° \rightarrow 110°	25° \rightarrow 10°
Fe-0.5%C	37° \rightarrow 10°	10° \rightarrow 0°

El comportamiento observado en el Cu es típico de sistemas inertes o muy poco disolutivos, en los que no existen mecanismos (como los procesos disolutivos) para eliminar las barreras interfaciales. Por el contrario, la aleación Cu-4Si en contacto con Fe da lugar también a un sistema de carácter disolutivo muy débil (<2%, similar al Cu-Fe), y sin embargo, en las condiciones más desfavorables para el Cu (en Ar) presenta un buen mojado. De hecho, los valores registrados en condiciones inertes son comparables a los obtenidos con Cu líquido bajo la acción de agentes reductores. El Si debido a su alta afinidad por el oxígeno puede actuar de trampa para el oxígeno favorecer la transferencia de oxígeno desde el sustrato. DE esta manera se produce reducción parcial de la capa de óxido del sustrato de Fe mejorando considerablemente la mojabilidad y promoviendo la rápida propagación del Cu.

El efecto beneficioso del Si en la mojabilidad es de gran valor para este tipo de fases líquidas que son diseñadas con el objetivo de favorecer un mejor control dimensional durante la sinterización de aceros.

4.2.3.2. Influencia del carácter disolutivo de la fase líquida

La principal diferencia entre las fases líquidas base Cu (LP1, LP2 y LP3) y base Ni (LP4 y LP5) es su carácter disolutivo. La interacción entre las fases es determinante para la evolución y cinética del mojado [29-32, 34, 42, 43]. Aunque la discusión se centra en la comparación entre la mojabilidad de LP1 de bajo poder disolutivo, y LP4 de alto poder disolutivo, en el Anexo 2 se recogen los ensayos de mojado realizados con el resto de composiciones candidatas.

La Figura IV-10 muestra los resultados de los ensayos de mojado para la LP1 y LP4 sobre un sustrato de Fe y atmósfera de Ar. En el caso de LP1, el mojado

evoluciona desde 37° hasta 0° en menos de 300 s. La LP2, presenta un ángulo de contacto inicial ligeramente superior, de 60° que desciende hasta 15° en 800 s. Ambas fases líquidas presentan un mojado excelente, sin embargo, la cinética de la evolución es diferente en cada sistema.

Los primeros instantes del mojado se caracterizan por un rápido descenso de los valores de ángulo de contacto independientemente del carácter disolutivo de la fase líquida. Esta etapa del mojado está caracterizada por una baja interacción entre las fases, definida por otros autores como etapa no-reactiva [32, 44, 45]. En esta etapa, puesto que no hay contribución por parte de los procesos disolutivos, se registra la capacidad real del líquido para mojar la superficie. Posiblemente gracias a la presencia de Si en la fase líquida, LP1 y LP4 presentan una excelente mojabilidad en condiciones no reductoras. A medida que se intensifican los procesos disolutivos, éstos modifican la cinética de mojado. En ausencia de procesos de disolutivos (LP1-Fe), el mojado evoluciona rápidamente, mientras que una alta interacción entre las fases (LP4-Fe) da lugar a una evolución más lenta, y por tanto, son necesarios mayores tiempos para alcanzar el estado de equilibrio.

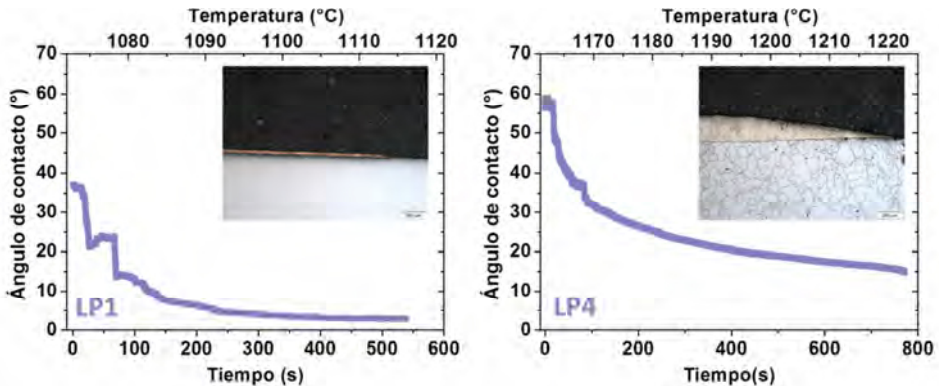


Figura IV-10. Ensayo de mojado de la LP1 (izqda.) y LP4 (drcha.) sobre un sustrato denso de Fe en atmósfera de Ar

Además, en la Figura IV-10 se muestra una imagen transversal del conjunto gota-sustrato después del ensayo. Se observa la formación de un pequeño cráter en el par LP4-Fe como consecuencia de los acusados procesos de disolución. Un análisis más detallado de las dos intercaras se muestra en la Figura IV-11. En ambas fases líquidas, se observa cierta rugosidad en la intercara L-S como consecuencia de los procesos disolutivos. Sin embargo, la magnitud de dichos procesos es notablemente diferente. La LP4 es capaz de disolver mayores

proporciones de Fe. En concreto, este líquido ha disuelto hasta un 40 %Fe frente al 3.5 % disuelto por la LP1. Estos resultados están en consonancia con las simulaciones realizadas con ThermoCalc y DICTRA, lo que pone de manifiesto la validez y la ventaja del uso de estas herramientas a la hora de caracterizar y predecir la interacción entre las fases.

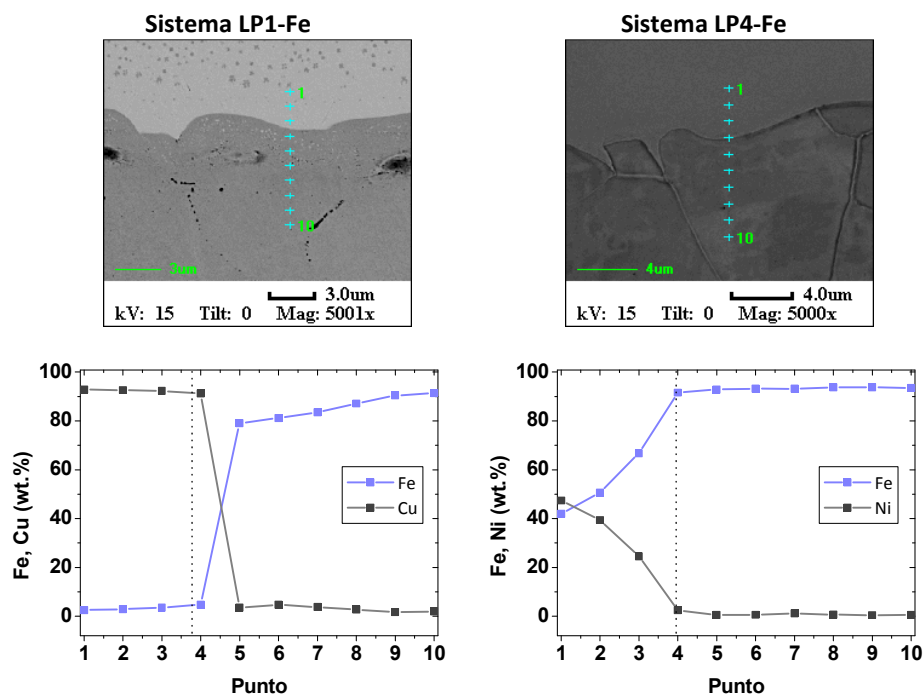


Figura IV-11. Imágenes SEM+EDX de la intercara L/S tras los ensayos de mojado de los sistemas: LP1-Fe (izqda.) y LP4-Fe (drcha.) donde se muestra un análisis en línea con el fin de comparar los procesos de disolución en cada caso

4.2.3.3. Influencia de la composición de la atmósfera y la fase sólida

Tomando como referencia los ensayos sobre un sustrato de Fe, se compara el comportamiento de las fases líquidas bajo diferentes condiciones de sinterización. Para ello se seleccionan dos sustratos: un acero Fe-0.5%C y un acero inoxidable 316L (ambos de colada), y dos atmósferas de sinterización: Ar y 95%N₂-5%H₂.

La Figura IV-12 muestra la evolución del mojado para la LP1 y LP4 en Ar sobre los diferentes sustratos. Los menores valores de ángulo de contacto se obtienen sobre Fe-C para las dos fases líquidas. En dichos sustratos, la reducción carbotérmica, que comienza en torno a los 700 °C [39, 40], favorece la

eliminación parcial de los óxidos presentes en la superficie y mejora las condiciones de mojado. Este mismo efecto es el responsable de la mejora notable del mojado del Cu [38]. De hecho, el comportamiento de la LP1 y LP4 es comparable al del Cu líquido, que bajo las mismas condiciones (ver Tabla IV-6) registraba valores iniciales muy similares, en torno a 37°. Por tanto, independientemente del carácter disolutivo o la composición de la fase líquida, la presencia de carbono es beneficiosa y conduce a una reducción de los valores de ángulo de contacto. En el caso de la LP4, la cinética de mojado sobre el Fe-C se ve ralentizada por los procesos disolutivos, al igual que lo hace sobre el Fe.

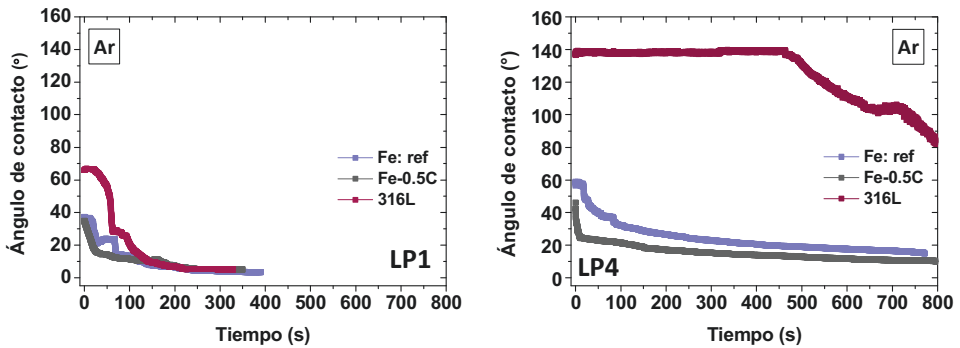


Figura IV-12. Ensayos de mojado de la LP1 y LP4 sobre diferentes sustratos densos base Fe en atmósfera de Ar

El uso de un acero 316L, provoca un cambio en la mojabilidad de las fases líquidas. Es necesario apuntar que los fenómenos por los que se produce el mojado sobre este tipo de sustratos, con una composición química compleja y una capa de óxido superficial estable, no están del todo claros en la literatura, si bien está generalmente aceptado que para que el mojado tenga lugar, es necesaria una reducción previa de la capa pasiva de óxido [46]. Estudios anteriores sobre sustratos Fe-Cr [47] describen la extrema influencia que ejerce un cambio de composición de la capa de óxido en la mojabilidad de fases líquidas metálicas. Para ambas fases líquidas, LP1 y LP4, el cambio de composición y naturaleza de la superficie de mojado da lugar a mayores ángulos iniciales de mojado. La diferencia más notable se obtiene para la LP4, que presenta valores de no mojado ($\theta \sim 140^\circ$) durante gran parte del ensayo.

La Figura IV-13 muestra imágenes SEM de las intercaras L-S tras los ensayos de mojado sobre los sustratos de Fe y 316L para ambas fases líquidas. Se puede observar un cambio en la interacción de las fases líquidas con el sustrato 316L, lo cual explica el cambio registrado en la evolución del mojado. En el caso de la

LP1, destaca la formación de una intercara, posiblemente debido a un cambio en la solubilidad entre las fases. Por otro lado, en el sistema LP4-316L se observa la formación de un cráter de gran magnitud (sin formación de intercara), lo que evidencia la presencia de intensos procesos disolutivos. De hecho, la elevada capacidad disolutiva de este líquido es la responsable de la evolución gradual del mojado sobre este sustrato. En sistemas disolutivos, la mejora del mojado es posible a medida que los procesos disolutivos y los flujos de convección (flujos de Marangoni) se suceden en la gota [31, 32].

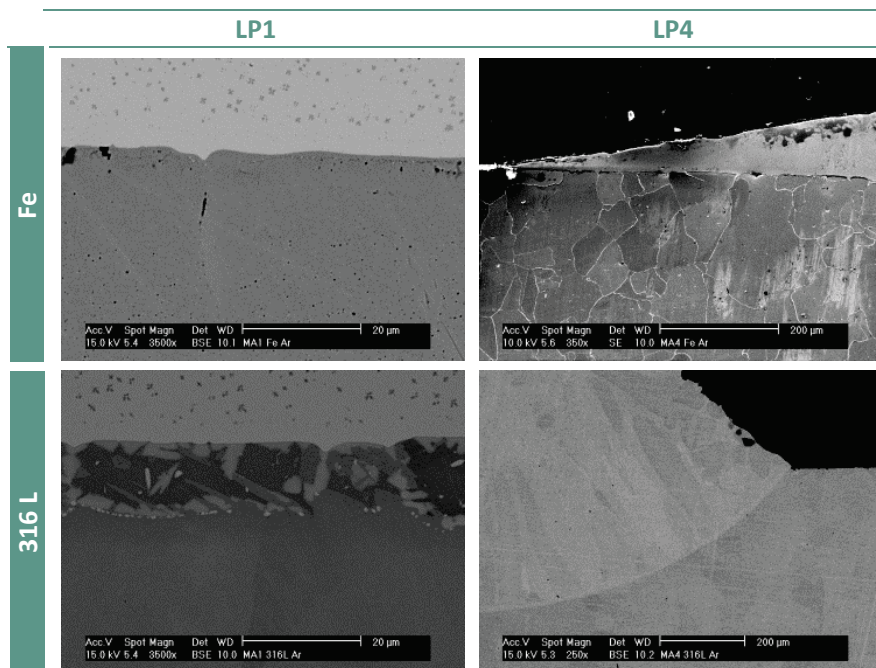


Figura IV-13. Imágenes SEM de la intercara L/S tras los ensayos de mojado de las fases líquidas LP1 (base Cu) y LP4 (base Ni) sobre los sustratos de Fe y 316L en Ar. Se han usado diferentes magnificaciones para poder mostrar las diferentes interacciones de las fases

Los ensayos realizados en atmósfera de N_2-H_2 se muestran en la Figura IV-14. En comparación con los resultados obtenidos en Ar, la mojabilidad de las fases líquidas mejora sobre todos los sustratos estudiados. En particular, los valores más bajos de ángulo de contacto se obtienen para el Fe-0.5C. En presencia de H_2 la reducción de los óxidos superficiales se lleva a cabo a baja temperatura ~ 400 °C [39, 40] (mediante la reacción $MeO+H_2 \rightarrow Me+H_2O$) lo que posibilita la mejora de las condiciones de mojado cuando se forma la fase líquida. La combinación de

dicha reducción por parte del H_2 y la reducción carbotérmica posterior del C da lugar a los menores ángulos de contacto en los dos sistemas.

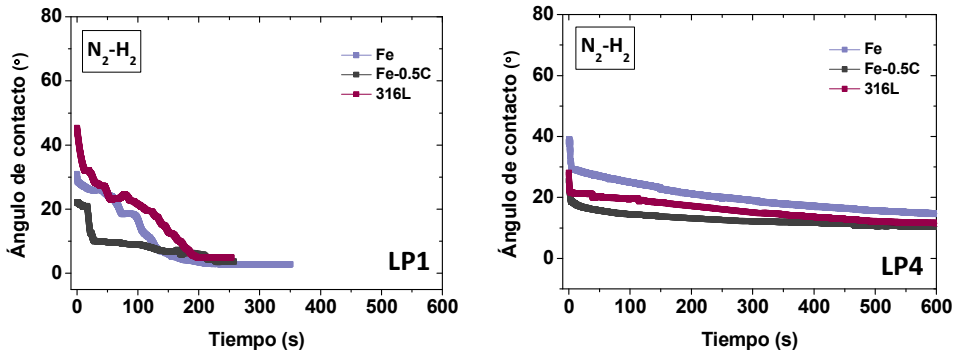


Figura IV-14. Ensayos de mojado de la LP1 y LP4 sobre diferentes sustratos densos base Fe en atmósfera de 95% N_2 -5% H_2

A la vista de estos ensayos de mojado, puede destacarse:

- Las fases líquidas investigadas presentan una excelente mojabilidad aún en condiciones desfavorables de mojado, sobre Fe en atmósfera de Ar donde no hay presencia de agentes reductores (en el Anexo 2 se incluyen los ensayos mojados realizados para las fases líquidas LP2, LP3 y LP5). Aunque la sinterización se lleva a cabo siempre en presencia de agentes reductores (H_2 y/o C), este comportamiento puede resultar ventajoso en aquellas áreas donde la reducción de la capa de óxido de hierro no se haya producido eficientemente, y por tanto, contribuir al control dimensional.
- La presencia de fases líquidas disolutivas pueden ser beneficiosas en situaciones iniciales de no mojado.
- En el diseño de fases líquidas debe tenerse en cuenta la sensibilidad de la mojabilidad el líquido ante un cambio en la composición de la fase sólida, y/o composición y naturaleza de la capa de óxido presente sobre las superficies metálicas.

4.2.4. Infiltración de las fases líquidas

En este trabajo se propone mediar la capacidad de infiltración de las fases líquidas a partir de la disminución registrada en la altura de la gota a medida que ésta va penetrando por la red de poros del sustrato. Todas las medidas se

realizan en atmósfera de 95%N₂-5%H₂ sobre sustratos en verde de Fe, Fe-C ($\rho=7.3 \text{ g/cm}^3$) y prealeado Fe-1.8%Cr ($\rho=7.1 \text{ g/cm}^3$), que será utilizado como polvo base durante el desarrollo del trabajo. La Figura IV-15 muestra un ejemplo de la monitorización realizada sobre el sustrato de Fe poroso. Como puede observarse, durante la infiltración se producen fenómenos de mojado y propagación de la gota sobre la superficie de los sustratos, por lo que la disminución de la altura de la gota se verá influenciada por estos procesos.

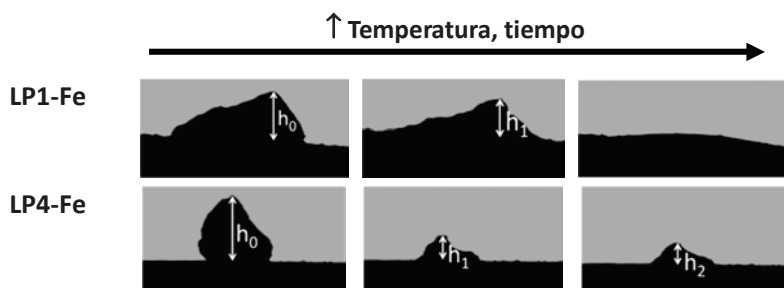


Figura IV-15. Monitorización de la disminución en la altura de la gota durante los ensayos de infiltración LP-Fe

La Figura IV-16 muestra la evolución de la altura de la gota LP1 y LP4 con el tiempo sobre los sustratos seleccionados. En la infiltración de ambas fases líquidas se distinguen dos etapas con cinéticas de infiltración muy diferentes: en la primera etapa, la altura de la gota evoluciona rápidamente, mientras que la segunda etapa se caracteriza por velocidades de evolución muy lentas. Al igual que ocurría durante el mojado, las cinéticas elevadas se producen cuando la interacción entre las fases es baja (etapa inerte), pero a medida que los procesos de disolución ganan importancia, la cinética disminuye.

En el caso de LP1, tras la primera etapa de rápida evolución (con un pequeño retraso en el caso del sustrato Fe-1.8Cr y una evolución ligeramente más gradual en el Fe-C), la gota se infiltra prácticamente por completo en menos de 300 s. Sin embargo, la evolución de la infiltración de la LP4 es radicalmente diferente. Tras 50 s de rápida infiltración, la altura de la gota alcanza un valor constante, y no se observa infiltración completa de la gota en ninguno de los tres sustratos. Sobre el Fe-1.8Cr, la evolución se da en tres etapas, sin embargo, el grado de infiltración alcanzado es significativamente inferior en comparación con el Fe o el Fe-C. Sobre este último se registra la mayor disminución de la altura de la gota.

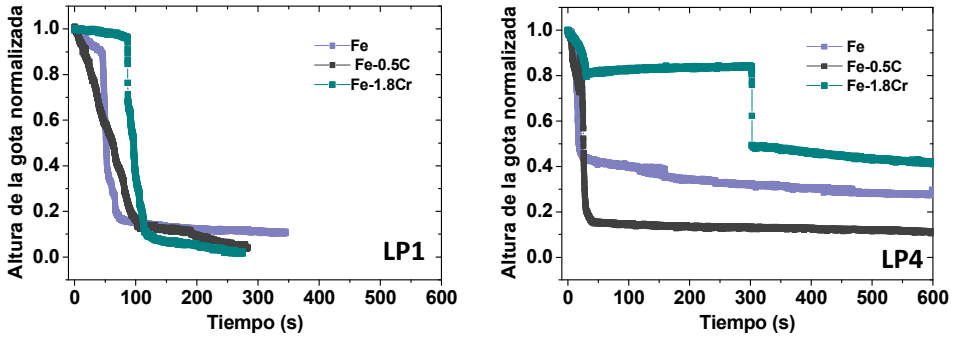


Figura IV-16. Ensayos de infiltración en los que se evalúa la evolución de la altura de la gota con el tiempo realizados sobre diferentes sustratos base Fe en atmósfera 95%N₂-5%H₂

La Figura IV-17 ilustra los distintos comportamientos registrados para ambas fases líquidas. En ella se muestran imágenes SEM de los cortes transversales de los sustratos tras los ensayos de infiltración. La principal diferencia reside en la distribución y localización de la fase líquida en cada caso. En las micrografías de la LP1, se observa una distribución homogénea del líquido, que en su mayoría se encuentra rellenando los poros y en borde de partícula. La LP4, se encuentra formando grandes islas de líquido rodeando la porosidad. De nuevo, la reactividad entre las fases (capacidad disolutiva) juega un papel fundamental en la distribución del líquido.

En condiciones poco disolutivas, como es el caso de la fase líquida LP1, el líquido es capaz de penetrar rápidamente por la red de poros e incluso entre partículas, y favorecer una distribución homogénea de la fase líquida (y por tanto de los elementos de aleación). Sin embargo en presencia de procesos disolutivos acusados como los de la LP4, el alcance del líquido se ve fuertemente afectado. El líquido discurre por la red de poros y comienza disolver la fase sólida, lo que produce un cambio en la composición (quizá también en la fluidez) y limita drásticamente su distribución.

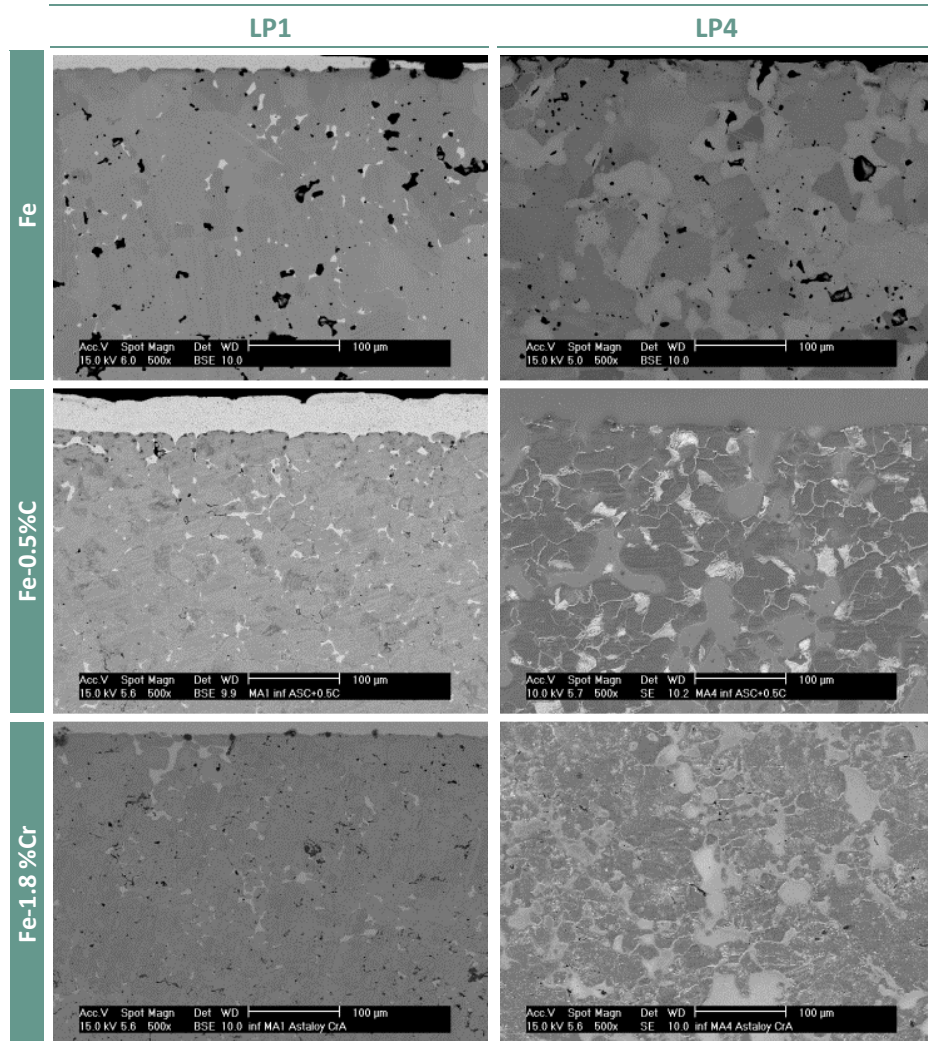


Figura IV-17. Imágenes SEM de los sustratos tras los ensayos de infiltración realizados con LP1 y LP4 en 95%N₂-5%H₂

4.3. SELECCIÓN DE COMPOSICIONES DE ALEACIÓN MAESTRA

La selección de las composiciones de aleación maestra se realiza en base a los resultados obtenidos de la caracterización del sistema ternario Cu-Ni-Si y de la interacción entre las fases. Las composiciones prototipo promueven la formación de fases líquidas a las temperaturas deseadas y una adecuada mojabilidad en las condiciones más desfavorables.

La Tabla IV-7 resume las principales características de cada grupo de fases líquidas estudiado. Se ha demostrado que la formación de la fase líquida y su posterior propagación dependen de la naturaleza y la magnitud de la interacción entre la fase líquida y la fase sólida.

Con el fin de esclarecer dichas cuestiones se atomizan dos composiciones de aleación maestra (denominadas MA de “*master alloy*”). Se escogen las composiciones LP1 (dando lugar a la aleación maestra MA1) y la LP4 (dando lugar a la MA4). La composición final de cada una de las aleaciones maestras tras la sinterización se recoge en la Tabla IV-7.

Puesto que cada una de estas aleaciones maestras presenta una interacción diferente en contacto con el Fe y características bien diferenciadas, la pregunta que se plantea a continuación es: ¿en qué medida la **condición de solubilidad y las características de las fases líquidas** condicionan la microestructura, control dimensional y propiedades de aceros sinterizados?

Tabla IV-7. Comparación del comportamiento de las fases líquidas base Cu y base Ni diseñadas

	Fases líquidas base Cu LP1, LP2, LP3	Fases líquidas base Ni LP4, LP5
$T_{\text{sinterización}}$	1120 °C	1250 °C
Solubilidad entre las fases	Baja capacidad disolutiva ~1.5 wt.% Fe	Alta capacidad disolutiva ~35 wt.% Fe
Mojabilidad	Buen mojado Cinética elevada de propagación Baja interacción con el sólido	Buen mojado Baja cinética de propagación Disolución pronunciada del sólido
Infiltración (distribución)	Distribución rápida y homogénea Penetración a través de la porosidad y entre partículas	Baja capacidad de distribución Disolución preferencial del sólido
Composición atomizada (wt.%)	MA1: Cu-2.1Ni-1.2Si	MA4: 3.9Cu-Ni-11.6Si

4.4. CONCLUSIONES PARCIALES

I. Relativas a la caracterización termodinámica del sistema ternario Cu-Ni-Si

- El uso del software ThermoCalc ha permitido la selección de composiciones formadoras de fases líquidas con las características térmicas adecuadas. En particular, se ha priorizado la búsqueda de composiciones con estrechos rangos de fusión, bajos contenidos en Si y que en estado líquido no propicien dos fases líquidas inmiscibles.
- Se han identificado dos grupos de composiciones: composiciones base Cu para sinterización a baja temperatura, 1120 °C, y composiciones base Ni para sinterización a 1250°C.
- Las aleaciones óptimas base Cu presentan contenidos en Si menores de 5 wt.% y contenidos en Ni por debajo de 3 wt.%. Las composiciones base Ni se diseñan con contenidos en Cu por debajo de 10 wt.% y contenidos en Si próximos a 10 wt.% Si. Combinaciones de contenidos de Cu, Si y Ni diferentes a estos favorecen la formación de fases líquidas con rangos de fusión excesivamente anchos (>100 °C).
- En general, se observa una buena correlación entre los datos térmicos teóricos y los experimentales de las composiciones en forma de lingote.

II. Relativas a la predicción de la interacción líquido-sólido con ThermoCalc y DICTRA

- El grado de solubilidad entre las fases ha sido caracterizado con alta precisión con las herramientas de software ThermoCalc y DICTRA. Los dos grupos de aleaciones identificados presentan una interacción muy diferente en contacto con el Fe. Las aleaciones base Cu presentan una baja capacidad disolutiva siendo capaces de disolver ~1.5% Fe y las composiciones base Ni favorecen procesos disolutivos más acusados, ~35% Fe.
- Según las simulaciones, la cinética de la disolución es muy rápida, y tiene lugar en los primeros 10 s de la interacción. Como consecuencia de dicha disolución, las fases líquidas ven modificadas su composición, efecto que es más notorio en el caso del grupo de aleaciones base Ni. Tras la disolución, se suceden los fenómenos de difusión de los elementos de aleación del líquido al sólido.

III. Relativas a la mojabilidad de las fases líquidas

- La evolución y cinética de mojado depende de la reactividad de las fases y las condiciones de mojado. En general, la presencia de agentes reductores (bien en la fase líquida, en la atmósfera o en el sustrato) y los procesos disolutivos son beneficiosos para la evolución del mojado hacia menores ángulos de contacto. La mejora de la mojabilidad de las fases líquidas es de gran valor para este tipo de fases líquidas, diseñadas con el fin de mejorar la sinterización y el control dimensional de los aceros sinterizados.
- El uso de bajos de contenidos de Si modifica sustancialmente la mojabilidad del Cu líquido y compensa su incapacidad para mojar sustrato de Fe en atmósfera de Ar. El Si, gracias su alta afinidad por el oxígeno, permite la reducción puntual de la capa de óxido superficial, promoviendo así la rápida propagación del líquido.
- Las fases líquidas evaluadas presentan excelentes características de mojado sobre Fe en Ar. La capacidad disolutiva de la fase líquida modifica la cinética de la evolución del mojado en cada caso. En condiciones poco disolutivas, como las observadas para las aleaciones base Cu, el mojado evoluciona rápidamente, y en menos de 300 s se alcanza el estado de equilibrio. Por el contrario, la presencia de procesos disolutivos ralentiza la propagación del líquido y son necesarios mayores tiempos para alcanzar dicho estado (> 800 s).
- Los valores más bajos de ángulo de contacto se registran en atmósfera de N₂-H₂ y sobre sustratos Fe-C. La reducción de los óxidos, que actúan de barrera para el mojado, llevada a cabo por el H₂ y el C es responsable de la mejora de las condiciones de mojado.

IV. Relativas a la capacidad de infiltración de las fases líquidas

- La capacidad de infiltración y distribución de las fases líquidas está condicionada por el grado de reactividad entre las fases. Condiciones poco disolutivas promueven la rápida y homogénea distribución del líquido a través de los canales de poros e incluso entre partículas. Sin embargo, fases líquidas disolutivas presentan una capacidad de distribución más limitada. En definitiva, es posible alcanzar mayores grados de homogenización y distribución de los elementos de aleación con fases líquidas poco disolutivas.

V. Relativas a las composiciones de las aleaciones maestras atomizadas

- Desde la etapa de diseño es posible caracterizar y predecir las características de la fase líquida y la interacción entre las fases. La combinación de herramientas de software y ensayos con las composiciones prototipo en forma de lingote es de gran utilidad para dicho propósito.
- Se han seleccionado dos composiciones de aleación maestra formadoras de fases líquidas (véase Tabla IV-7). Una aleación base Cu para sinterización a baja temperatura que presenta una baja interacción con el Fe y otra aleación base Ni para sinterización a 1250 °C con un carácter altamente disolutivo.

REFERENCIAS

1. T. Gomez-Acebo, M. Sarasola and F. Castro, *Systematic search of low melting point alloys in the Fe-Cr-Mn-Mo-C system*. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2003. vol. 27 (3): pp. 325-334.
2. R. Oro, *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida de aceros al Mn-Si*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2012, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
3. S. Sainz, V. Martínez, M. Dougan, F. Baumgaertner and F. Castro. *Sinterability, hardenability and mechanical properties of Mn-containing PM steels through the use of a specially designed Fe-Mn-C master alloy*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 2006. San Diego, CA; United States.
4. M.H. Chen, *Liquid phase sintering of iron with copper base alloy powders*. 1976, Lawrence Berkeley National Laboratory: Berkeley, California, USA.
5. M.H. Chen, J.L. Wang and M.R. Pickus, *Copper-base alloy for liquid phase sintering of ferrous powders*. 1978.
6. H.F. Fischmeister and L.E. Larsson, *Fast diffusion alloying for powder forging using a liquid phase*. Powder Metallurgy, 1974. vol. 17 (33): pp. 227-240.
7. N. Dautzenberg and H.J. Dorweiler, *Dimensional behaviour of copper-carbon sintered steels*. Powder Metallurgy International, 1985. vol. 17 (6): pp. 279-282.
8. W.A. Kaysser, W.J. Huppmann and G. Petzow, *Analysis of dimensional changes during sintering of Fe-Cu*. Powder Metallurgy, 1980. vol. 23 (2): pp. 86-91.
9. K. Tabeshfar and G.A. Chadwick, *Dimensional changes during liquid phase sintering of Fe-Cu compacts*. Powder Metallurgy, 1984. vol. 27 (1): pp. 19-24.

10. D.R. Amador and J.M. Torralba, *Study of PM alloyed steels with Ni-Cu prealloyed powders*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. vol. 143-144 (0): pp. 781-785.
11. B. Lindsley and T. Murphy, *Dimensional Control in Cu-Ni Containing Ferrous PM Alloys*, in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*. 2006, Metal Powder Industries Federation. pp. 140-153.
12. T. Singh, T.F. Stephenson and S.T. Campbell, *Nickel-Copper interactions in P/M steels*, in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*. 2004, Metal Powder Industries Federation. pp. 93-104.
13. S. Mocarski, D.W. Hall, R.A. Chernenkoff, D.A. Yeager and C.O. McHugh, *Master alloys to obtain premixed hardenable powder metallurgy steels*. Powder Metallurgy, 1996. vol. 39 (2): pp. 130-137.
14. R. Oro, M. Campos and J. Torralba, *Lean sintered steels obtained through the master alloy route: mechanical properties* Powder Metallurgy Progress, 2012. vol. 12 (3): pp. 159-167.
15. E. Hryha, L. Cajkova and E. Dudrova, *Study of reduction/oxidation processes in Cr-Mo prealloyed steels during sintering by continuous atmosphere monitoring*. Powder Metallurgy Progress, 2007. vol. 7 (4): pp. 181-197.
16. H. Danninger, M. Jalilizadeh, C. Gierl and S. Bengtsson, *Chemical Reactions During Sintering of Mn and Mn-Cr Prealloyed Steels in Inert versus Reducing Atmospheres*. Materials Science Forum, 2011. vol. 672: pp. 203-206.
17. M.H. Chen, *Liquid phase sintering of iron with copper base alloy powders*, in *Department of Mechanical Engineering*. 1976, University of California: Berkeley.
18. A.N. Klein, R. Oberacker and F. Thuemmler, *High strength Si-Mn-alloyed sintered steels: sinterability and homogenization*. Powder Metallurgy International, 1985. vol. 17 (2): pp. 71-74.
19. S. Mocarski, C.O. McHugh, R.A. Chernenkoff and D.A. Yeager, *Liquid phase sintered powder metal articles*. 1999, Ford Global Technologies.
20. Z. Zhang, K. Frisk, A. Salwén and R. Sandström, *Mechanical properties of Fe-Mo-Mn-Si-C sintered steels*. Powder Metallurgy, 2004. vol. 47 (3): pp. 239-246.
21. Z. Zhang and R. Sandström, *Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. vol. 363 (1-2): pp. 194-202.
22. R.N. Lumley and G.B. Schaffer, *The effect of solubility and particle size on liquid phase sintering*. Scripta Materialia, 1996. vol. 35 (5): pp. 589-595.
23. A.P. Savitskii, *Liquid phase sintering of the systems with interacting components*. 1993, Tomsk, Russia: Russian Academy of Sciences.
24. R.M. German, P. Suri and S.J. Park, *Review: Liquid phase sintering*. Journal of Materials Science, 2009. vol. 44 (1): pp. 1-39.
25. H. Danninger, *Homogenization and pore formation during sintering with transient liquid phase*. Powder Metallurgy International, 1988. vol. 20 (1): pp. 21-25.

26. P.E. Zovas, R.M. German, K.S. Hwang and C.J. Li, *Activated and liquid-phase sintering - progress and problems*. Journal of Metals, 1983. vol. 35 (1): pp. 28-33.
27. R.M. German and J.W. Dunlap, *Processing of iron-titanium powder mixtures by transient liquid phase sintering*. Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science, 1986. vol. 17 A (2): pp. 205-213.
28. M. Aizenshtein, N. Froumin, E. Shapiro-Tsoref, M.P. Dariel and N. Frage, *Wetting and interface phenomena in the B4C/(Cu-B-Si) system*. Scripta Materialia, 2005. vol. 53 (11): pp. 1231-1235.
29. G. Kumar and K.N. Prabhu, *Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2007. vol. 133 (2): pp. 61-89.
30. G.W. Liu, F. Valenza, M.L. Muolo, G.J. Qiao and A. Passerone, *Wetting and interfacial behavior of Ni-Si alloy on different substrates*. Journal of Materials Science, 2009. vol. 44 (22): pp. 5990-5997.
31. N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas and B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*. 1999: Pergamon.
32. P. Protzenko, J.P. Garandet, R. Voytovych and N. Eustathopoulos, *Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu*. Acta Materialia, 2010. vol. 58 (20): pp. 6565-6574.
33. E. Saiz, A.P. Tomsia and R.M. Cannon, *Ridging effects on wetting and spreading of liquids on solids*. Acta Materialia, 1998. vol. 46 (7): pp. 2349-2361.
34. L. Yin, A. Chauhan and T.J. Singler, *Reactive wetting in metal/metal systems: Dissolutive versus compound-forming systems*. Materials Science and Engineering A, 2008. vol. 495 (1-2): pp. 80-89.
35. R. Oro, M. Campos and J.M. Torralba, *Study of high temperature wetting and infiltration for optimising liquid phase sintering in low alloy steels*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (3): pp. 180-190.
36. N. Sobczak, M. Singh and R. Asthana, *High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems - Some methodological issues*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. vol. 9 (4-5): pp. 241-253.
37. L. Yin, B.T. Murray, S. Su, Y. Sun, Y. Efraim, H. Taitelbaum and T.J. Singler, *Reactive wetting in metal-metal systems*. Journal of Physics Condensed Matter, 2009. vol. 21 (46).
38. R. Oro, E. Bernardo, M. Campos and J. Torralba. *Spreading, wetting and infiltration behaviour in a successful reference system, Fe-C-Cu*. in EuroPM. 2011. Barcelona: EPMA.
39. H. Danninger and C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2001. vol. 67 (1-3): pp. 49-55.

40. H. Danninger, C. Gierl, S. Kremel, G. Leitner, K. Jaenicke-Roessler and Y. Yu, *Degassing and Deoxidation Processes During Sintering of Unalloyed and Alloyed PM Steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. vol. 2 (3): pp. 125-140.
41. O. Dezellus and N. Eustathopoulos, *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*. Journal of Materials Science, 2010. vol. 45 (16): pp. 4256-4264.
42. P. Protsenko, A. Terlain, V. Traskine and N. Eustathopoulos, *The role of intermetallics in wetting in metallic systems*. Scripta Materialia, 2001. vol. 45 (12): pp. 1439-1445.
43. N. Eustathopoulos, *Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems*. Acta Materialia, 1998. vol. 46 (7): pp. 2319-2327.
44. O. Kozlova, R. Voytovych, P. Protsenko and N. Eustathopoulos, *Non-reactive versus dissolutive wetting of Ag-Cu alloys on Cu substrates*. Journal of Materials Science, 2010. vol. 45 (8): pp. 2099-2105.
45. P. Protsenko, O. Kozlova, R. Voytovych and N. Eustathopoulos, *Dissolutive wetting of Si by molten Cu*. Journal of Materials Science, 2008. vol. 43 (16): pp. 5669-5671.
46. O. Kozlova, R. Voytovych, M.F. Devismes and N. Eustathopoulos, *Wetting and brazing of stainless steels by copper-silver eutectic*. Materials Science and Engineering A, 2008. vol. 495 (1-2): pp. 96-101.
47. P. Protsenko, A. Terlain, M. Jeymond and N. Eustathopoulos, *Wetting of Fe-7.5%Cr steel by molten Pb and Pb-17Li*. Journal of Nuclear Materials, 2002. vol. 307-311 (2 SUPPL.): pp. 1396-1399.



Efectos de la adición de aleación maestra en la estabilidad dimensional

5.1. EFECTOS DE LA FORMACIÓN DE FASE LÍQUIDA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL	139
5.2. INFLUENCIA DEL CARÁCTER DISOLUTIVO DE LA FASE LÍQUIDA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL	143
5.2.1. Estudio con las aleaciones maestras Cu-Ni-Si desarrolladas.....	143
5.2.2. Comparación con el Cu como formador de fase líquida	148
5.3. INFLUENCIA DEL POLVO BASE EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL	150
5.3.1. Magnitud del hinchamiento ligado a la formación de fase líquida en aceros FeCr-C-MA.....	150
5.3.2. Estabilidad dimensional en aceros FeCr-C-MA	154
5.4. INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL	157
5.5. CONCLUSIONES PARCIALES.....	159
REFERENCIAS	161

El principal objetivo del desarrollo de estas aleaciones maestras es su utilización como sistema de aleación en aceros sinterizados. Uno de los principales retos de la incorporación de aleaciones formadoras de fase líquida es el control de la estabilidad dimensional del acero, ya que la formación y distribución del líquido introduce cambios dimensionales durante el ciclo de sinterización.

En este capítulo se toma como punto de partida la adición de las aleaciones maestras MA1 (base Cu) y MA4 (base Ni) atomizadas a composiciones base hierro para estudiar la influencia de las características de las fases líquidas y algunos parámetros de sinterización en la estabilidad dimensional y densificación de estos aceros. En concreto, se evalúa la influencia de:

- el carácter disolutivo de la fase líquida
- la composición de la fase sólida (polvo base)
- la atmósfera de sinterización (poder reductor)

Para ello, se llevan a cabo dilatometrías en compactos aleados base Fe (con un polvo de hierro atomizado, calidad ASC 100.29) y compactos base Fe-Cr (polvo de acero prealeado con 1.8 wt.% Cr, calidad Astaloy CrA). Se diseñan dos tipos de ensayos de dilatometría:

- a) ensayos en los que se registran los fenómenos dimensionales durante todo el proceso de sinterización
- b) ensayos en un dilatómetro de temple, en el que la sinterización se interrumpe a determinadas temperaturas con el fin de analizar los cambios microestructurales que tienen lugar durante la formación y distribución del líquido.

Las composiciones usadas en este estudio se recogen en la Tabla V-1.

Tabla V-1. Composiciones de los aceros utilizados en el estudio de la estabilidad dimensional

	Nomenclatura	Formador de fase líquida	Composición del acero, wt. %	Densidad en verde (600 MPa), g·cm ⁻³
Base Fe	Fe-C	-	Fe-0.7C	7.0
	Fe-C-MA1	MA1: base Cu Cu-2.1Ni-1.2Si d ₉₀ ~45 μm	Fe-0.7C-2MA1	7.0
	Fe-C-MA4	MA4: base Ni 3.9Cu-Ni-11.6Si d ₉₀ ~45 μm	Fe-0.7C-2MA4	7.0
	Fe-C-Cu	Cu d ₉₀ ~45 μm	Fe-0.7C-2Cu	6.9
	FeCr-C	-	Fe-1.8Cr -0.7C	6.8
Base FeCr	FeCr -C-MA1	MA1: base Cu Cu-2.1Ni-1.2Si d ₉₀ ~45 μm	Fe-1.8Cr -0.7C-2MA1	6.8
	FeCr -C-MA4	MA4: base Ni 3.9Cu-Ni-11.6Si d ₉₀ ~45 μm	Fe-1.8Cr -0.7C-2MA4	6.8

5.1. EFECTOS DE LA FORMACIÓN DE FASE LÍQUIDA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL

Hasta el momento, los cálculos experimentales de las temperaturas y rangos de fusión de las aleaciones maestras se han basado en prototipos con una composición aproximada (LP1 y LP4 del *Capítulo 4*). Con el fin de verificar las temperaturas exactas de fusión de las aleaciones maestras atomizadas MA1 (base Cu) y MA4 (base Ni), se llevan a cabo estudios de análisis térmico diferencial (DTA). Estos se realizan en compactos en verde con los dos polvos base seleccionados (Fe y prealeado Fe-1.8Cr) a los que se incorpora el mismo contenido de grafito y aleación maestra (las composiciones se han mostrado en la Tabla V-1).

La Figura V-1 muestra las curvas DTA de las composiciones consideradas. En todos los casos, tras la transformación alotrópica del hierro $\alpha \rightarrow \gamma$, se distingue un pico endotérmico en cada una de las gráficas que está asociado a la aparición de fase líquida. A partir de estos picos se han calculado las temperaturas de solidus y liquidus de las aleaciones maestras (véase la Tabla V-2). La MA1 proporciona fase líquida en torno a 1075 °C y la MA4 en torno a 1090 °C. En los dos casos se observa cómo el cambio de polvo base no modifica las temperaturas de formación de la fase líquida.

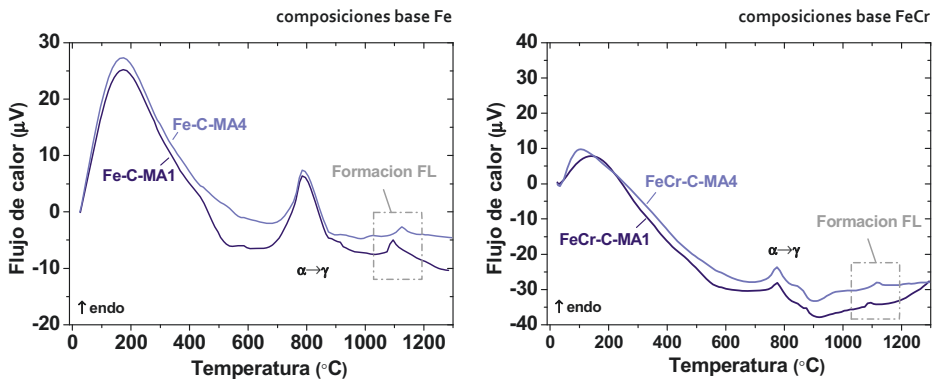


Figura V-1. Curvas de análisis térmico diferencial (DTA) de las composiciones Fe-C-MA y FeCr-C-MA en Ar

Tabla V-2. Temperaturas de solidus y liquidus de las aleaciones maestras medidas de la curva DTA en Ar

MA	Composiciones base Fe		Composiciones base FeCr	
	T _{solidus} (°C)	T _{liquidus} (°C)	T _{solidus} (°C)	T _{liquidus} (°C)
MA1 (base Cu)	1073	1091	1077	1090
MA4 (base Ni)	1091	1127	1093	1121

El análisis de los efectos que provoca la formación de esta fase líquida en la estabilidad dimensional del acero se realiza a través de ensayos de dilatometría bajo diferentes condiciones. En la Figura V-2 se muestran las curvas de dilatometría de las composiciones base Fe realizadas en Ar. Los compactos Fe-C-MA1 y Fe-C-MA4, con un 2 wt.% de MA1 y MA4 respectivamente, se presentan junto con un compacto Fe-C que sirve de referencia. En cada una de las etapas del ciclo se registran diferentes cambios dimensionales, que se explican a continuación y cuya magnitud se recoge en la Tabla V-3.

En la etapa de calentamiento, el primer cambio dimensional registrado está asociado a la transición de ferrita a austenita ($\alpha \rightarrow \gamma$) del Fe, que comienza en torno a 770 °C en los tres compactos, y que por tanto, no se ve modificada por la presencia de la aleación maestra. A temperaturas superiores, el comportamiento dimensional de los compactos aleados difiere del Fe-C. En ambos aceros, se detecta un fenómeno de dilatación en el rango de temperaturas de fusión de las aleaciones maestras como consecuencia de la formación de la fase líquida. Sine embargo, la magnitud de esta expansión es diferente en cada acero aleado. En la Figura V-3 se muestra un detalle de este tramo, en el que además se ha incluido la primera derivada de la curva de dilatometría con el fin de facilitar la comparación entre los aceros. La intensidad del pico está asociada a la magnitud de la expansión, la cual es notablemente más acusada en el acero aleado con MA1. A partir de las temperaturas de inicio y final de este pico, se calcula la magnitud de la dilatación en cada acero (indicada como $\Delta_{\text{HINCHAMIENTO}}$ en el gráfico y cuantificada en la Tabla V-3 como hinchamiento ligado a la formación de FL).

En el caso del Fe-C-MA1, se registra una expansión puntual de 0.38 % mientras que en el Fe-C-MA4 el hinchamiento es menor, del 0.10 %. Este fenómeno de dilatación ligado a la formación de la fase líquida es característico de sistemas base hierro con fases líquidas transitorias. El caso más señalado es el del Cu en el que la formación y posterior penetración del líquido da lugar a una pronunciada expansión conocida como hinchamiento del Cu [1-4]. Este mismo fenómeno de

dilatación se observa en aceros con adiciones de Cr [5], Mo [6-8] aleaciones maestras base Mn o Mn-Si [9, 10], en definitiva, en aquellos sistemas con un balance descompensado de solubilidades [11-13].

En el tramo isoterma, se observa una contracción en los tres aceros. En este tramo, se sucede la formación y crecimiento de cuellos de sinterización entre partículas y progresiva eliminación de la porosidad. De esta manera, en esta etapa es posible compensar en cierta medida los fenómenos de dilatación por formación de fase líquida. Al comparar los dos aceros aleados, la presencia de MA4 es más efectiva en este sentido, ya que combina menor extensión de dilatación y mayor grado de contracción que el acero con MA1. Como consecuencia de las diferentes magnitudes de dilatación y contracción en los tramos, se obtienen diferentes respuestas dimensionales al final de la etapa de enfriamiento. El acero Fe-C-MA4 da lugar a una contracción final muy similar a la del Fe-C, -0.19 %, mientras que en el acero Fe-C-MA1 se observa un hinchamiento final de +0.10 %.

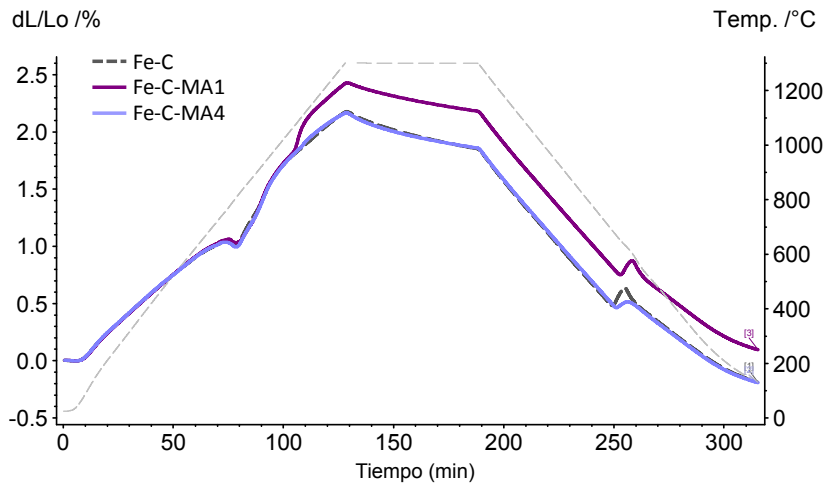


Figura V-2. Curvas de dilatometría de los aceros base Fe: Fe-C, Fe-C-MA1 y Fe-C-MA4 realizadas en Ar

Tabla V-3. Cambios dimensionales registrados durante los ensayos de dilatometría en Ar en compactos base Fe

	Hinchamiento ligado a la formación de FL	Contracción en el tramo isoterma	Variación dimensional final
Fe-C	-	-0.32%	-0.19%
Fe-C-MA1	+0.38%	-0.25%	+0.10%
Fe-C-MA4	+0.10%	-0.31%	-0.19%

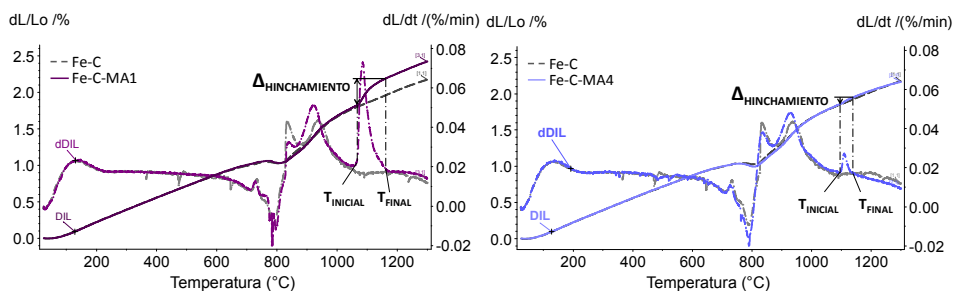


Figura V-3. Detalle de la etapa de calentamiento de las curvas de dilatometría y su derivada de los aceros Fe-C-MA1 (izqda.) y Fe-C-MA4 (drcha.) realizados en Ar. En ellas se indica la magnitud de la dilatación inducida por cada fase líquida

A la vista de estos resultados, se pueden resaltar dos fenómenos que principalmente condicionan la estabilidad dimensional en este tipo de aceros. En primer lugar, la aparición de la fase líquida que inevitablemente induce una dilatación puntual en el acero, pero cuya magnitud guarda una estrecha relación con las características de la fase líquida y el tipo de interacción entre las fases.

En particular, en cualquier sistema sólido-líquido, la solubilidad entre las fases y la mojabilidad del líquido sobre el sólido gobiernan las etapas de la sinterización y condicionan directamente el nivel de densificación del material. Así ocurre en sistemas convencionales obtenidos por sinterización con fase líquida, como W-Ni, W-Cu, W-Ni-Fe, Mo-Ni donde la fase líquida formada tiene un carácter permanente [14-17]. Aunque es importante señalar que los fenómenos que se suceden en este tipo sistemas no son comparables a los que se producen con fases transitorias como las de este estudio, pueden ayudar a explicar las diferencias en las dilataciones observadas en los aceros con MA1 y MA4. En sistemas convencionales con una condición de solubilidad unipolar (alta solubilidad del sólido en el líquido), o muy próxima a esta, y en presencia de un líquido con buena mojabilidad, la formación de la fase líquida da lugar a una contracción significativa, y por tanto a una densificación, como consecuencia de la fuerza capilar ejercida por la fase líquida y el rápido reordenamiento de las partículas [11, 12, 18].

En sistemas base hierro, este fenómeno es muy poco favorable debido, principalmente, a la existencia de intersolubilidad entre las fases así como al mayor tamaño de las partículas sólidas, la elevada rigidez del sistema, el menor volumen de fase líquida formada, etc. Sin embargo, de la misma manera que en sistemas convencionales, las diferentes condiciones de solubilidad entre las fases

de los aceros estudiados parecen jugar un papel fundamental en la estabilidad dimensional. Ambas fases líquidas presentan una buena capacidad de mojado, pero diferentes condiciones de solubilidad con el Fe. Una condición de solubilidad más próxima a la unipolar, con una alta solubilidad del sólido en el líquido como la que caracteriza el sistema Fe-C-MA4 (~30 wt.%), resulta más beneficiosa en términos dimensionales, ya que conduce a un menor hinchamiento durante la formación de la fase líquida.

En segundo lugar, en este tipo de sistemas en los que la condición de intersolubilidad es el primer obstáculo para la rápida densificación, la densificación final del acero depende de la compensación (grado de contracción) llevada a cabo durante el tramo isoterma. Por tanto, el balance dilatación/contracción es el medio de control de la estabilidad dimensional de estos aceros. Cualquier mejora introducida en cada una de estas etapas es esencial para controlar y mejorar la capacidad de densificación de estos aceros.

Siendo la intersolubilidad entre las fases un punto clave a analizar, a continuación se estudia con más detalle la influencia del carácter disolutivo de la fase líquida en el comportamiento dimensional. Además, se propone examinar el efecto de diferentes parámetros de sinterización, en concreto, la composición del polvo base o la atmósfera de sinterización en el balance dilatación/contracción de los aceros modificados.

5.2. INFLUENCIA DEL CARÁCTER DISOLUTIVO DE LA FASE LÍQUIDA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL

5.2.1. Estudio con las aleaciones maestras Cu-Ni-Si desarrolladas

Con el fin de evaluar la influencia de la condición de solubilidad en el fenómeno de formación y progresión de las fases líquidas, se diseñan ensayos de sinterización interrumpida. Estos se realizan en un dilatómetro de temple a diferentes temperaturas, entre la temperatura de solidus de la aleación maestra y la temperatura de sinterización, seguidos de un enfriamiento rápido (~100 °C/s). La Tabla V-4 muestra las cinco etapas seccionadas para cada composición.

Tabla V-4. Temperaturas seleccionadas para los ensayos de sinterización interrumpida

Ensayos	Descripción	Temperaturas (°C)	
		Composiciones con MA1	Composiciones con MA4
S1	$T_1 > T_{\text{solidus}}$	1075	1090
S2	$T_2 = T_1 + 5\text{ °C}$	1080	1095
S3	$T_3 = T_1 + 10\text{ °C}$	1085	1100
S4	$T_3 < T_4 < T_{\text{sinterización}}$	1095	1120
S5	$T_5 = T_{\text{sinterización}}$	1120	1250

La Figura V-4 muestra las curvas de dilatometría de cada etapa. En las dos composiciones se observa, tras el cambio alotrópico $\alpha \rightarrow \gamma$ del Fe, el fenómeno de dilatación asociado a la formación de fase líquida, cuya magnitud va aumentando a medida que aumenta la temperatura del ensayo (véase la Tabla V-5). Como se observó anteriormente, la expansión es considerablemente más pronunciada en los aceros aleados con MA1.

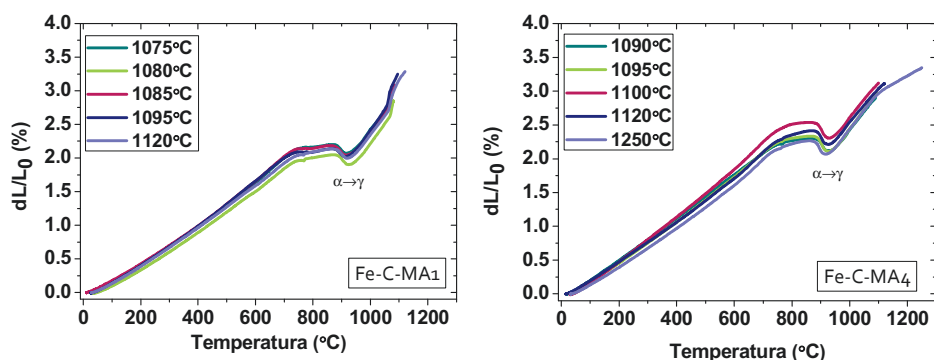


Figura V-4. Curvas de dilatometría de los ensayos de sinterización interrumpida en aceros base Fe aleados con: (izqda.) MA1 y (drcha.) MA4, en atmósfera de Ar

Tabla V-5. Magnitud del cambio dimensional asociado a la formación de la fase líquida en cada etapa de sinterización interrumpida para aceros base Fe

Fe-C-MA1			Fe-C-MA4	
	Temperatura (°C)	Magnitud del hinchamiento (%)	Temperatura (°C)	Magnitud del hinchamiento (%)
S1	1075	0.17	1090	-
S2	1080	0.24	1095	0.05
S3	1090	0.34	1100	0.12
S4	1095	0.47	1120	0.23
S5	1120	0.59	1250	0.41

Además, el análisis de las microestructuras templadas en cada una de estas etapas permite entender el comportamiento de la fase líquida durante los primeros instantes de la sinterización, antes de alcanzar e tramo isoterma. La Figura V-5 muestra la secuencia de estas microestructuras en las etapas más representativas, para los aceros Fe-C-MA1 y Fe-C-MA4. En todas ellas se distinguen microestructuras perlíticas con diferentes volúmenes de fase líquida en cada etapa.

La primera sinterización interrumpida (S1) se lleva a cabo por encima de la temperatura de solidus de cada aleación maestra. En el caso del acero aleado con MA1, el líquido formado ha sido capaz de fluir y distribuirse uniformemente, dando lugar a la formación de poros secundarios en los lugares que ocupaban las partículas de la aleación maestra. El líquido se encuentra preferentemente rellenando pequeños poros o en forma de finas películas en borde de partícula y borde grano (las flechas indican líquido libre en la microestructura).

Este comportamiento confirma lo observado durante la caracterización de esta fase líquida en el *Capítulo 4*, y ponen de relieve que condiciones poco disolutivas (siempre que exista una buena mojabilidad) favorecen la distribución rápida y homogénea del líquido, a través de los canales de poros y por borde de partícula. En las siguientes etapas (S2→S3), se aprecia que a medida que aumenta la temperatura se activan los procesos de difusión, lo que favorece la incorporación de los elementos de aleación a la red del Fe y la disminución de la cantidad de líquido libre en la microestructura. En la última etapa (S5), una vez alcanzada la temperatura de sinterización, se observa cómo todo el líquido MA1 ha sido prácticamente consumido, por lo que a partir de este momento la sinterización tiene lugar en estado sólido.

Por el contrario, la presencia de un líquido de marcado carácter disolutivo como el MA4 conduce a una evolución microestructural muy diferente. En los primeros instantes de la formación de este líquido, se distinguen partículas originales de aleación maestra. A diferencia de la fase líquida MA1, el líquido formado permanece en las cercanías, ya que comienza a disolver las partículas de Fe adyacentes. Debido al elevado carácter disolutivo, éste líquido ve limitada su capacidad de distribución durante las primeras etapas de sinterización, y en consecuencia, favorece la concentración de los elementos de aleación en las inmediaciones de los poros secundarios. Así, a la temperatura de sinterización, se distinguen extensas zonas austeníticas con una alta concentración de elementos de aleación.

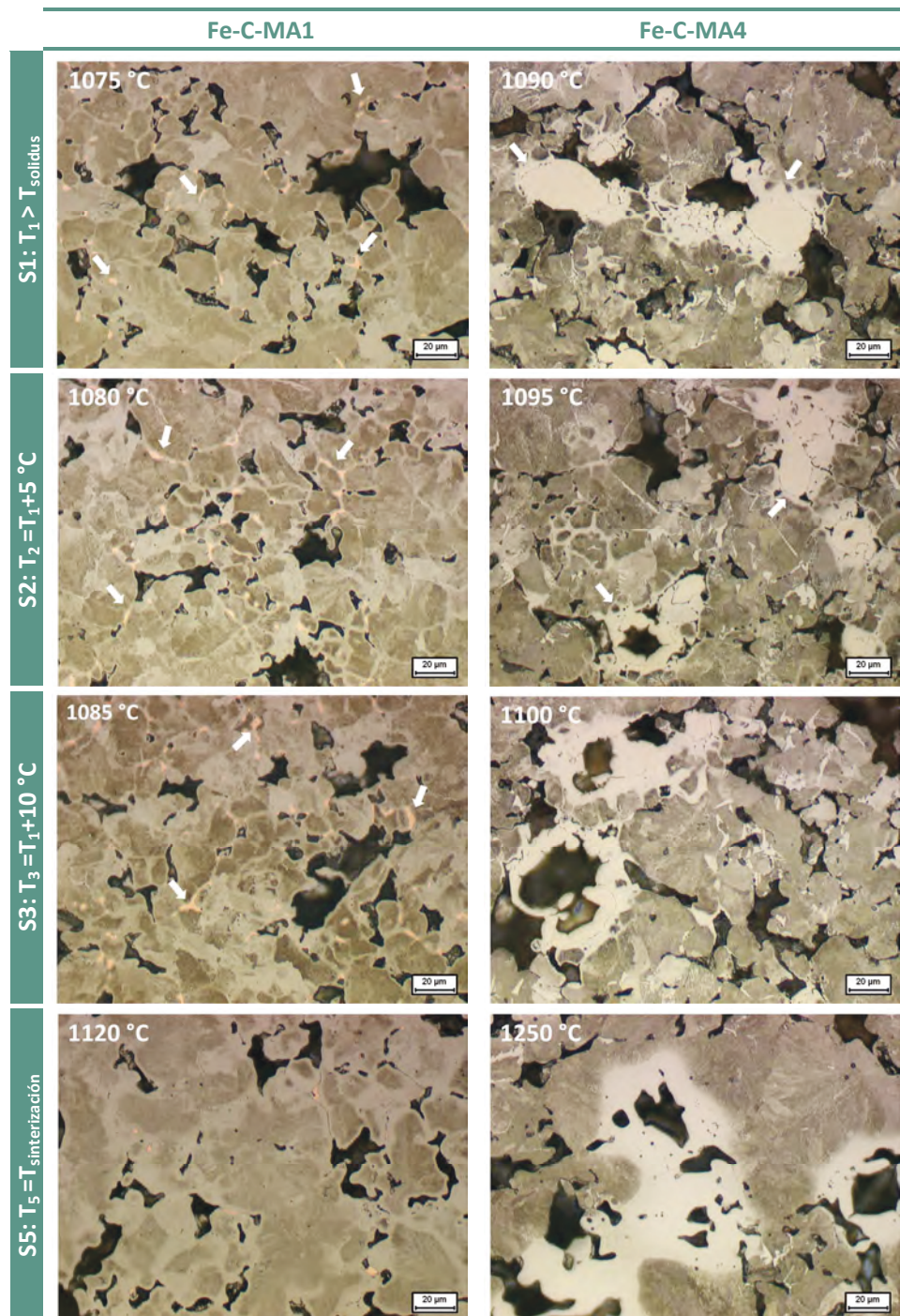


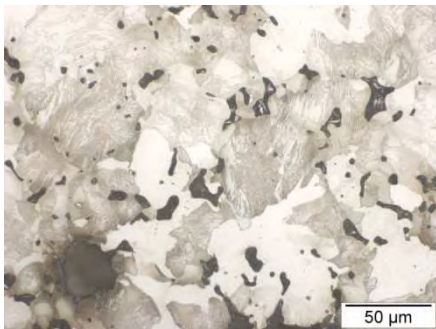
Figura V-5. Microestructuras de los aceros Fe-C-MA1 y Fe-C-MA4 en cada etapa de sinterización interrumpida, en atmósfera de Ar y enfriamiento rápido ($\sim 100 \text{ °C/s}$).

Estos ensayos ponen de manifiesto la alta dependencia de estos sistemas a la condición de solubilidad entre las fases. El carácter disolutivo del líquido condiciona directamente no sólo el comportamiento dimensional, sino además, el desarrollo de la microestructura y el grado de homogenización del acero.

Una fase líquida con una baja capacidad disolutiva, como es el caso de la MA1, actúa como un medio de transporte eficiente de elementos de aleación y homogeneización del acero. Sin embargo, esta excelente capacidad de distribución provoca en consecuencia un hinchamiento pronunciado en el acero en el tramo térmico en el que se produce la formación y penetración de la fase líquida. El uso de una fase líquida disolutiva como la MA4 es decisivo para asegurar un menor salto dimensional, ya que al estar limitada su capacidad de distribución, el impacto en las dimensiones es muy reducido.

En la Figura V-6 se muestran las microestructuras de los aceros Fe-C-MA1 y Fe-C-MA4 tras un ciclo de sinterización. En ellas se distinguen claramente el diferente grado de homogenización alcanzado en el acero como consecuencia de la diferente movilidad de cada fase líquida. Una alta capacidad disolutiva, y por tanto una reducida movilidad del líquido (MA4), provoca un aumento de la templabilidad local del acero. La elevada concentración de elementos de aleación en las zonas en la que se encontraban las partículas aleación maestra favorece la formación de áreas localizadas de martensita y austenita retenida. Por el contrario, un líquido de baja solubilidad con el Fe (MA1) da lugar a microestructuras más homogéneas, puesto que la distribución de los elementos de aleación a través de líquido se ve más favorecida.

Fe-C-MA1



Fe-C-MA4

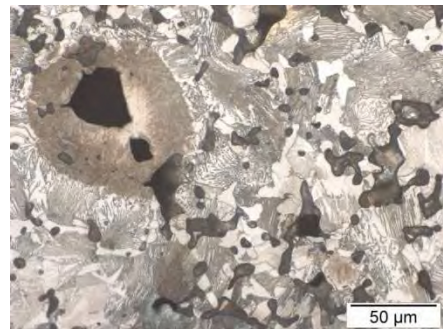


Figura V-6. Microestructuras de aceros con una composición nominal Fe-0.7C-2MA aleados con polvos de (izqda.) MA1 y (drcha.) MA4. Sinterización en horno de cinta: a 1120 y 1250 °C respectivamente, durante 30 min en atmósfera de 95%N₂-5%H₂

5.2.2. Comparación con el Cu como formador de fase líquida

En este punto, resulta interesante comparar el comportamiento de las fases líquidas diseñadas MA1 y MA4 con el Cu líquido. La Figura V-7 muestra los ensayos de sinterización interrumpida en compactos Fe-C-Cu, realizados entre la temperatura de fusión del Cu y la temperatura de sinterización (1080- 1120 °C). Como en el caso de las aleaciones maestras, se observa el fenómeno de hinchamiento, asociado a la formación y propagación del Cu [1, 4], cuya magnitud en las diferentes etapas se muestra en la Tabla V-6.

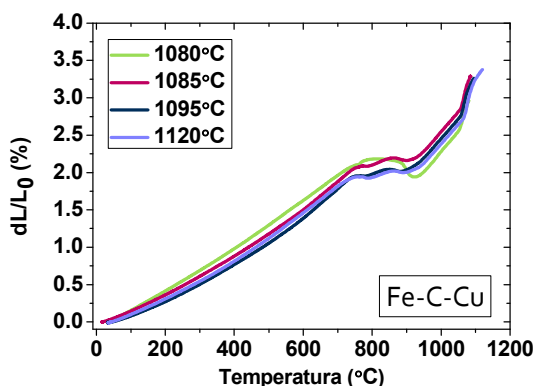


Figura V-7. Curvas de dilatación de los ensayos de sinterización interrumpida de Fe-C-Cu en Ar

Tabla V-6. Magnitud del hinchamiento en cada etapa de sinterización en aceros Fe-C-Cu

Temperatura (°C)	Magnitud del hinchamiento (%)
1080	0.375
1085	0.431
1095	0.527
1120	0.663

Las micrografías de estos aceros en las diferentes etapas, mostradas en la Figura V-8, revelan la excelente capacidad del Cu líquido para distribuirse a través de los canales de poros, entre partículas y por borde de grano. De hecho el comportamiento del Cu presenta muchas similitudes con lo observado en el caso de la fase líquida MA1, ya que ambas fases líquidas se caracterizan por una débil capacidad disolutiva e, inevitablemente, causan una dilatación pronunciada como consecuencia de la formación y penetración del líquido.

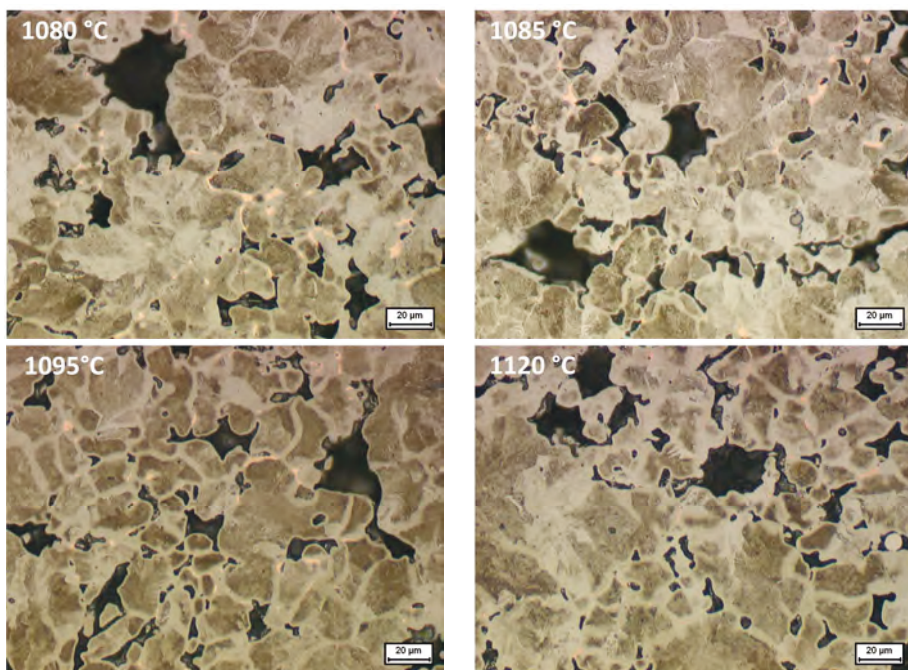


Figura V-8. Microestructuras de los aceros Fe-C-Cu en cada etapa de sinterización interrumpida, en atmósfera de Ar y enfriamiento rápido (~ 100 °C/s)

La principal diferencia entre el Cu y la MA1 se encuentra en la capacidad de mojado de cada una de las fases líquidas en condiciones no reductoras. El Cu presenta un ángulo de contacto de 110° indicativo de una pobre mojabilidad sobre el Fe, mientras que la MA1 presenta una excelente mojabilidad en las mismas condiciones (ver *Capítulo 4*). Aunque es importante recordar que la sinterización se lleva a cabo en presencia de al menos un agente reductor (normalmente grafito en la mezcla o H_2 en la atmósfera), la formación de un líquido con una mojabilidad de reducida sensibilidad a las características de la superficie sólida puede resultar ventajoso, por ejemplo, sobre aquellas áreas donde la reducción de los óxidos no se haya producido por completo. De esta manera, durante la formación y propagación del líquido es posible evitar situaciones de no mojado que provoquen un hinchamiento puntual, y en definitiva, contribuir a una mejor estabilidad dimensional.

En la Figura V-9 se comparan las magnitudes de los hinchamientos en cada etapa de sinterización interrumpida de los aceros aleados con Cu y con las aleaciones maestras diseñadas. Bajo condiciones de solubilidad similares (2 wt.% de solubilidad del Fe en el líquido Cu y MA1) [19], el acero Fe-C-MA1 presenta

valores de hinchamiento menores que el Fe-C-Cu, que únicamente pueden ser disminuidos en presencia de una fase líquida de alto carácter disolutivo como la MA4. La mejorada capacidad de mojado de la MA1 junto con la formación más paulatina del líquido (pues se forma en un rango más amplio de temperaturas) puede ser la clave de la mejora en la respuesta dimensional del acero.

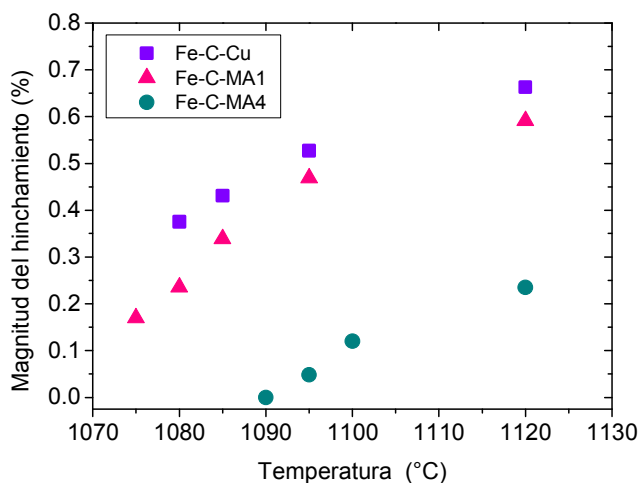


Figura V-9. Comparativa de la magnitud del hinchamiento medida a partir de la formación de la fase líquida en los ensayos de sinterización interrumpida de los compactos Fe-C-Cu, Fe-C-MA1 y Fe-C-MA4

5.3. INFLUENCIA DEL POLVO BASE EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL

De la misma manera que el carácter disolutivo de la fase líquida modifica y condiciona el grado de densificación y homogenización de los aceros, es necesario considerar la composición de la fase sólida como un parámetro fundamental de control de estos dos fenómenos. Por ello, se estudia el comportamiento dimensional de aceros base FeCr (polvo de acero prealeado con 1.8 wt.% Cr, calidad Astaloy CrA) con las mismas adiciones de carbono y aleación maestra MA1 y MA4 se muestra a continuación.

5.3.1. Magnitud del hinchamiento ligado a la formación de fase líquida en aceros FeCr-C-MA

En primer lugar, se llevan a cabo ensayos de sinterización interrumpida análogos a los realizados con composiciones base Fe con el fin de comparar los efectos de la formación de las fases líquidas. Las curvas de dilatometría obtenidas para los

aceros FeCr-MA1 y FeCr-C-MA4 se muestran en la Figura V-10. La tendencia dimensional registrada es muy similar a la observada para los sistemas base Fe. A temperaturas superiores a la de transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ del Fe (que tiene lugar a $\sim 860^\circ\text{C}$), se observa el hinchamiento asociado a la aparición de la fase líquida en el rango de temperaturas esperadas. La magnitud de la expansión es sustancialmente mayor en los aceros con MA1 (véase Tabla V-7). En presencia de la MA4, la expansión registrada es muy pequeña, sin embargo, lo más notable, es la contracción que sigue a dicha expansión, que no se observaba en aceros base Fe. En la curva de 1250°C de este acero puede apreciarse una fuerte activación los mecanismos de sinterización ya en torno a 1140°C lo que permite contrarrestar el reducido hinchamiento mucho antes de que comience el tramo isoterma.

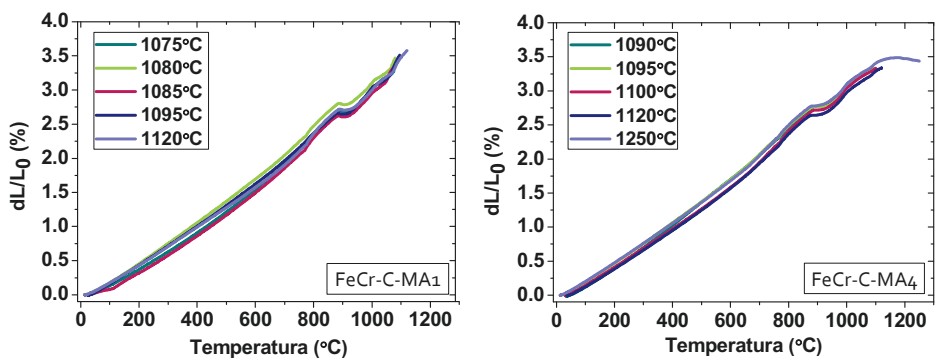


Figura V-10. Curvas de dilatometría de los ensayos de sinterización interrumpida en aceros base FeCr aleados con: (izqda.) MA1 y (drcha.) MA4, en atmósfera de Ar

Tabla V-7. Magnitud del cambio dimensional asociado a la formación de la fase líquida en cada etapa de sinterización interrumpida para aceros base FeCr

FeCr-C-MA1			FeCr-C-MA4	
	Temperatura (°C)	Magnitud del hinchamiento (%)	Temperatura (°C)	Magnitud del hinchamiento (%) (%)
S1	1075	-	1090	-
S2	1080	0.16	1095	0.01
S3	1090	0.26	1100	0.08
S4	1095	0.33	1120	0.09
S5	1120	0.34	1250	0.07

Al analizar la secuencia de microestructuras templadas obtenidas en cada etapa de la Figura V-11, se aprecia una evolución microestructural similar a la explicada en aceros base Fe, lo cual justifica las diferencias dimensionales registradas. Los aceros FeCr aleados se caracterizan por microestructuras martensíticas, en las que el grado de distribución de los elementos de aleación, y por tanto el grado de homogenización, depende del carácter disolutivo de cada una de las fases líquidas. En los aceros FeCr-C-MA1 la baja capacidad disolutiva de la MA1 promueve la rápida distribución del líquido y favorece altos grados de homogenización al alcanzar las temperaturas de sinterización. Por contraposición, el alto poder disolutivo de la MA4 limita la extensión de dicho líquido y en consecuencia genera la concentración de los elementos de aleación en torno a poros secundarios, lugares originales de las partículas de aleación maestra.

A pesar de las similitudes comentadas entre los aceros base Fe y base FeCr, la magnitud del hinchamiento por formación de fase líquida en cada etapa es diferente para cada familia de aceros. La Figura V-12 ilustra dichas diferencias. En cada una de las etapas, se observa que el uso de polvos prealeados introduce una mejora, ya que se registran menores valores de expansión para los sistemas FeCr aleados. En los primeros momentos, durante la formación de la fase líquida, estas diferencias son menores y van progresivamente aumentando con la temperatura, de tal manera que tras la aparición de la fase líquida se produce una activación más pronunciada de los fenómenos de sinterización en los aceros FeCr. Esta situación es particularmente acusada en presencia de MA4, en la que la contracción comienza antes de alcanzar la temperatura de sinterización.

Estas diferencias en el comportamiento dimensional de los aceros podrían estar relacionadas con un cambio en la interacción entre las fases, como consecuencia del cambio en la composición de la fase sólida [20, 21]. Un cambio en la condición de solubilidad, en concreto, la presencia de una condición más disolutiva (y por tanto más favorable para la densificación) podría explicar esta mejora. Aunque a partir de las micrografías no es posible apreciar esta posible modificación, es importante señalar, que durante los ensayos de infiltración de las fases líquidas (*Capítulo 4*) la capacidad de infiltración de ambas fases líquidas se ve modificada con el uso de un sustrato Fe-1.8Cr, y de manera más acentuada, en el caso de la aleación maestra MA4.

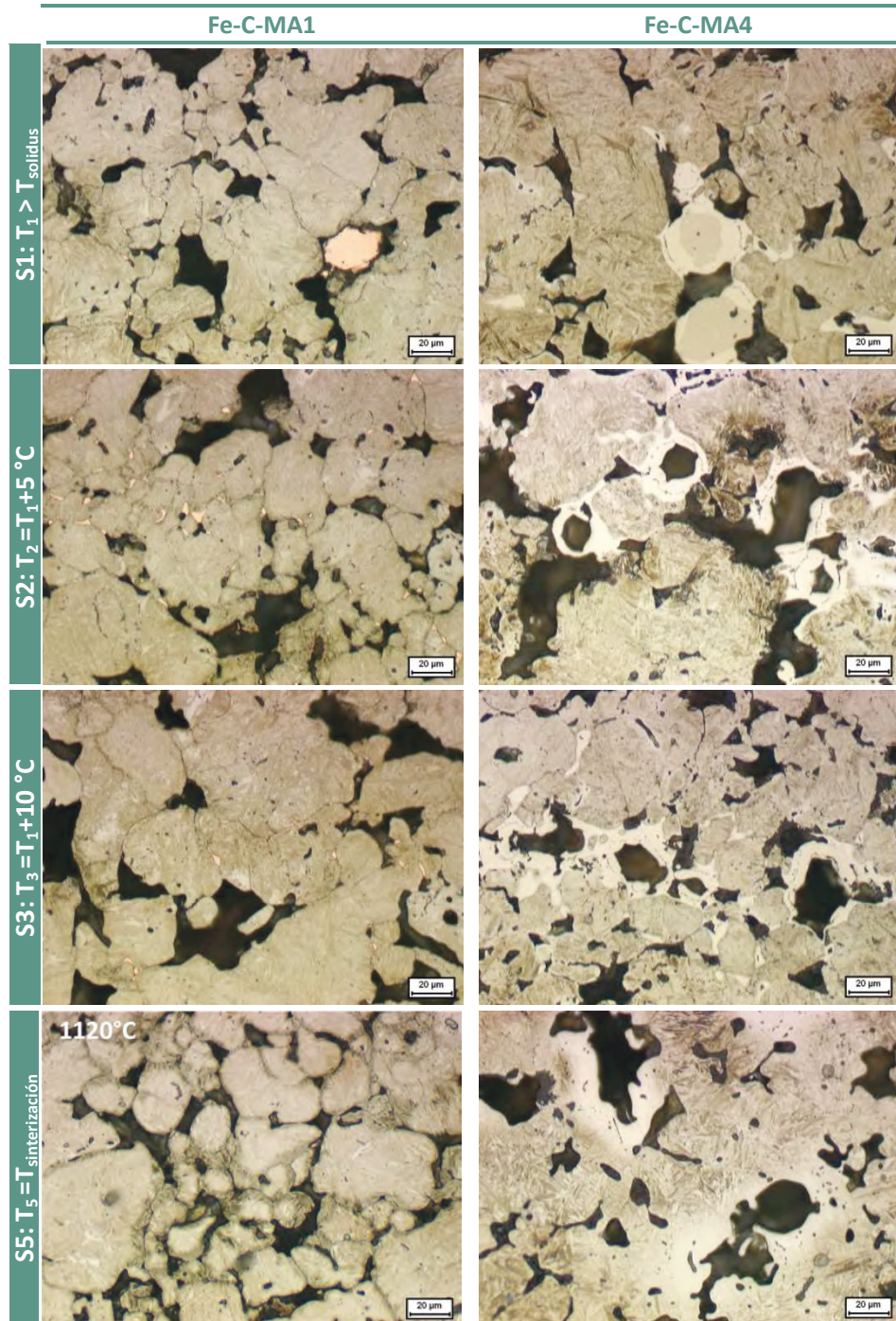


Figura V-11. Microestructuras de los aceros FeCr-C-MA1 y FeCr-C-MA4 de cada etapa de sinterización interrumpida, en atmósfera de Ar y enfriamiento rápido ($\sim 100^\circ\text{C/s}$)

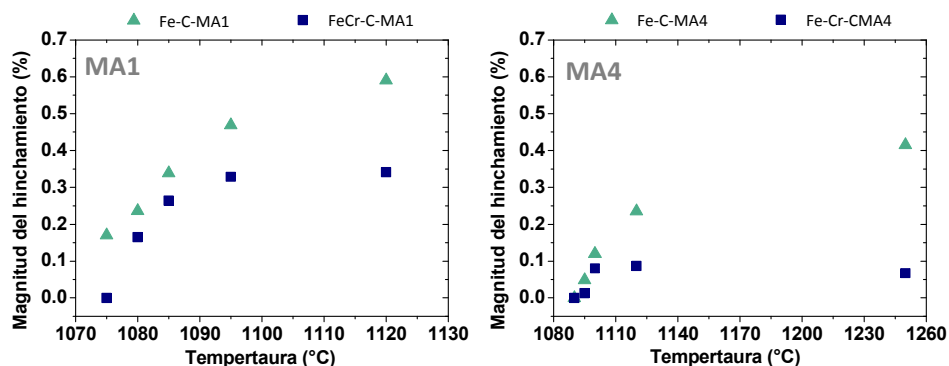


Figura V-12. Comparativa de la magnitud del hinchamiento durante los ensayos de sinterización interrumpida en los compactos FeCr-C-MA1 (izqda.) y sistema FeCr-C-MA4 (drcha.)

5.3.2. Estabilidad dimensional en aceros FeCr-C-MA

La Figura V-13 muestra las curvas de dilatometría de las composiciones FeCr-C-MA1 y FeCr-C-MA4 junto con un compacto FeCr-C de referencia, que son equivalentes a las mostradas en la Figura V-2 de sistemas base Fe. En primer lugar, es necesario señalar que el comportamiento térmico del compacto FeCr-C es diferente al Fe-C en cada uno de los tramos, y favorece mayores grados de densificación al final del proceso. Estos efectos del polvo base, condicionan la respuesta dilatométrica de los aceros aleados, cuyos cambios se recogen en la Tabla V-8.

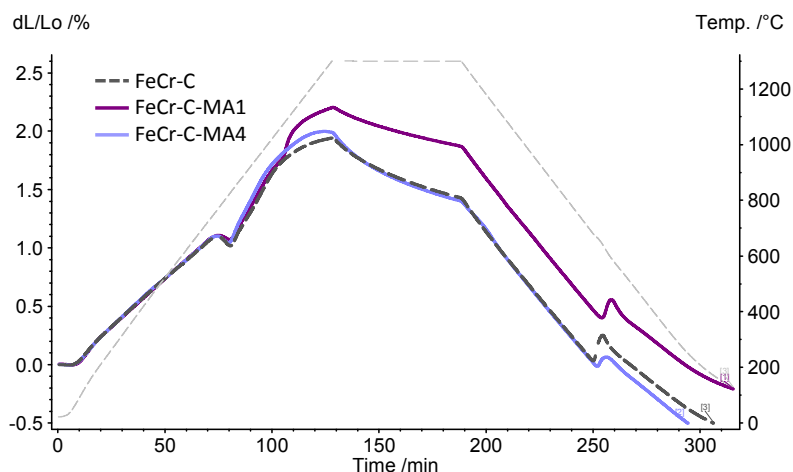


Figura V-13. Curvas de dilatometría de los aceros FeCr-C (referencia), FeCr-C-MA1 y FeCr-C-MA4 en atmósfera de Ar

Tabla V-8. Cambios dimensionales registrados durante los ensayos de dilatometría en Ar en compactos base FeCr

	Hinchamiento ligado a la formación de FL	Contracción en el tramo isoterma	Variación dimensional final
FeCr-C	-	-0.51%	-0.57%
FeCr-C-MA1	+0.33%	-0.34%	-0.21%
FeCr-C-MA4	+0.07%	-0.59%	-0.67%

Con fines comparativos, la Figura V-14 muestra las magnitudes de los cambios dimensionales en cada uno de los tramos, para todos los aceros base Fe y base FeCr estudiados. Con la introducción de la aleación maestra, el fenómeno de dilatación ligado a la formación de fase líquida se observa en los cuatro aceros aleados, aunque de manera más acusada, en aceros aleados con MA1. Este fenómeno es consecuencia de las características de la fase líquida formada. El uso de polvos base FeCr es beneficioso para la reducción de dicho hinchamiento, independientemente del carácter disolutivo de la fase líquida. Probablemente, como se ha indicado antes, por la mejora introducida en la condición de solubilidad entre las fases.

Sin embargo, es durante el tramo isoterma donde se registran los mayores cambios entre las composiciones. Los mayores niveles de contracción se obtienen con aceros base FeCr, en particular, la presencia de la aleación maestra MA4 resulta especialmente beneficiosa ya que proporciona valores de contracción superiores al del polvo base FeCr (-0.59%), indicando una alta activación del proceso de sinterización en presencia de esta fase líquida. Como resultado de los diferentes balances de dilatación/contracción, las composiciones base FeCr favorecen mayores niveles de densificación al final del proceso. En el acero FeCr-C-MA1 es posible compensar el hinchamiento ligado a la formación de la fase líquida obteniendo una contracción final de -0.21%. Por otro lado, en combinación con MA4, se registra la mayor contracción final, -0.67%.

En la Figura V-15 se presentan las de los aceros base FeCr sinterizados junto a los aceros base Fe. Se observa microestructuras ferrítico-perlíticas en todos los aceros, y la presencia de áreas martensíticas en los aceros aleados con MA4. Sin embargo, estas áreas martensíticas son más extensas en el aceros FeCr, lo que podría confirmar la naturaleza más disolutiva de la interacción del líquido MA4 con este polvo base.

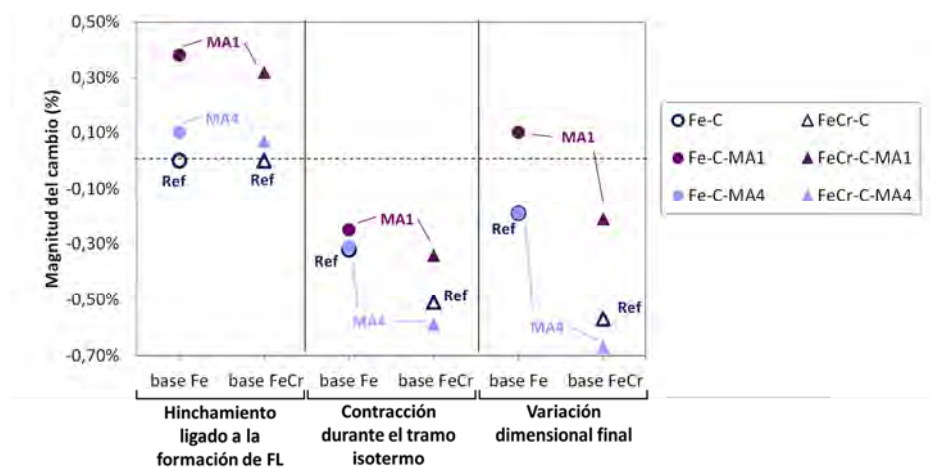


Figura V-14. Magnitud de los cambios dimensionales medidos a partir de las curvas de dilatometría de las composiciones base Fe y base FeCr realizadas en Ar

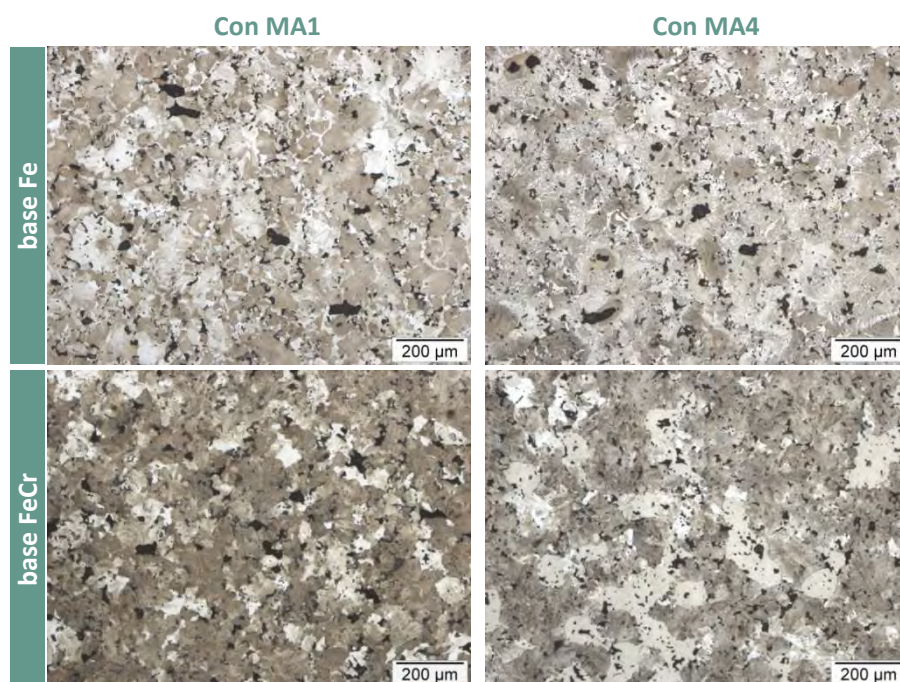


Figura V-15. Microestructuras de los aceros base Fe y base FeCr aleados con (izqda.) MA1 y (drcha.) MA4, sinterizados en Ar en el dilatómetro

5.4. INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL

Otro parámetro fundamental de control de la estabilidad dimensional es la atmósfera de sinterización. El poder reductor de las diferentes atmósferas juega un papel fundamental en la reducción de los óxidos en sistemas ferrosos [7, 22-25], y en presencia de fases líquidas es un factor condicionante de la mojabilidad del líquido formado [26-28]. Para analizar este efecto, se llevan a cabo dilatometrías en atmósfera de Ar, N₂-10H₂ y H₂ puro en composiciones base Fe y base FeCr aleadas con las aleaciones maestras.

Las curvas de dilatometrías resultantes se muestran en la Figura V-16. Se muestra la primera derivada de las curvas (columna derecha), donde se ha marca el pico asociado a la formación de la fase líquida.

Independientemente de la aleación maestra utilizada, se aprecian ciertas diferencias que pueden atribuirse al polvo base utilizado. Durante el tramo de calentamiento, las composiciones base FeCr presentan una expansión térmica muy similar en las tres atmósferas e inferior que los polvo base Fe. Además, favorecen mayores niveles de contracción durante el tramo isoterma. Para ambas familias de aceros, la sinterización en H₂ promueve una mayor contracción, pues los mecanismos de sinterización se encunaran más favorecidos tras una reducción de los óxidos más efectiva.

Sin embargo, la mayor influencia de la atmósfera se observa en la región térmica de fusión de las aleaciones maestras. Se distingue con facilidad la estrecha dependencia entre este fenómeno y el carácter disolutivo de la interacción líquido-sólido. Los mayores valores de hinchamiento (o lo que es lo mismo, la mayor intensidad de pico en la derivada) se registran para los aceros con la fase líquida MA1, mientras que los mínimos valores se observan en el acero Cr-C-MA4 (véase la Tabla V-9).

Lo más notable es que en presencia de una fase líquida de bajo carácter disolutivo como la MA1, se ve una influencia más acusada de la atmósfera de sinterización. Como se ha indicado en los apartados anteriores, esta fase líquida de baja interacción con el Fe, es capaz de distribuirse rápidamente a través de los canales de poros disponibles, entre partículas y por borde grano, causando inevitablemente una marcada expansión.

A pesar de la excelente mojabilidad que presenta esta fase líquida cuando el único agente reductor presente es el carbono, la presencia de un segundo agente reductor (H_2 en la atmósfera) favorece una propagación con menores ángulos de contacto, lo que previsiblemente podría contribuir a disminuir el fenómeno de hinchamiento.

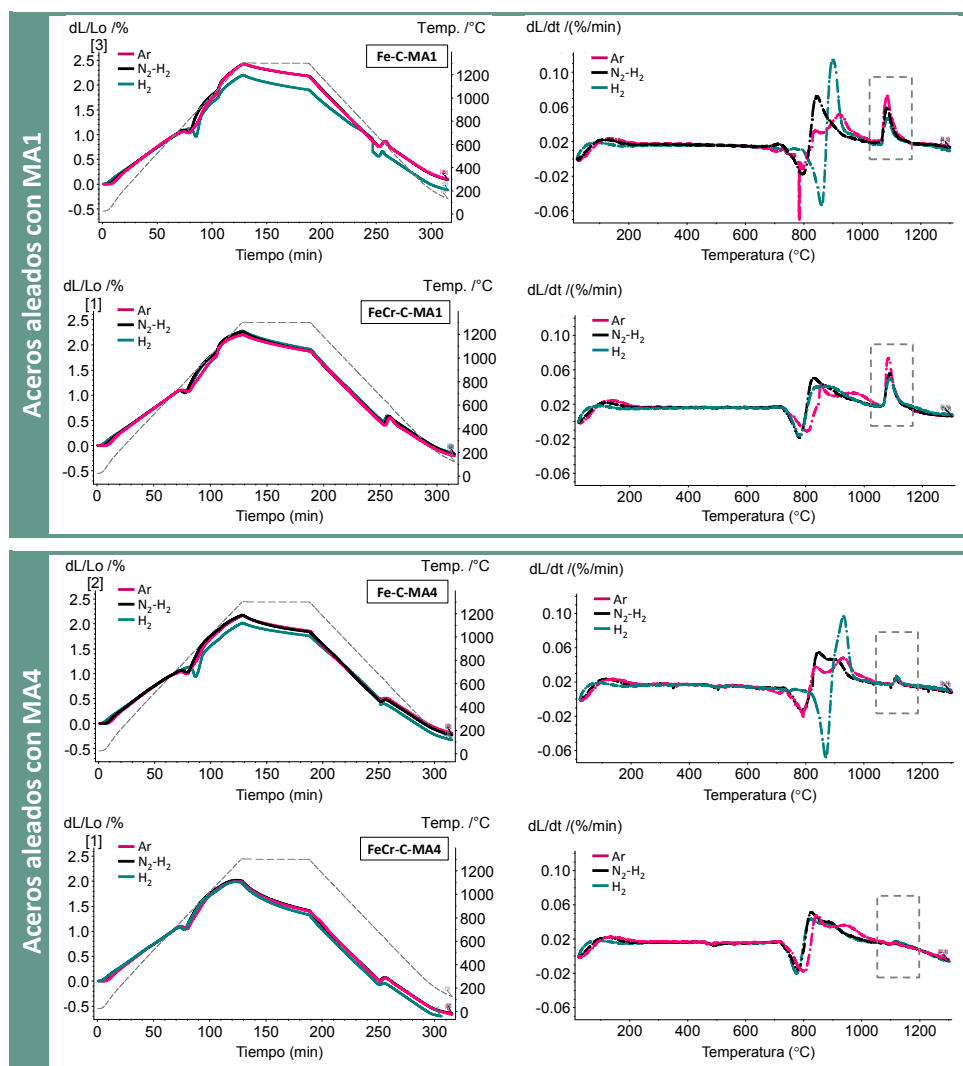


Figura V-16. Curvas de dilatometría de los aceros base Fe y base FeCr aleados con MA1 y MA4 en diferentes atmósferas. LA líneas punteadas indican el pico asociado a la aparición de la fase líquida

Este efecto, sin embargo, no se aprecia en presencia de una fase líquida de elevado carácter disolutivo como la MA4, donde el alcance y propagación de esta fase líquida son muy limitados, y por tanto, el carácter reductor de la atmósfera durante este tramo térmico no modifica el comportamiento dimensional.

Tabla V-9. Magnitud del hinchamiento asociado a la formación y propagación del líquido

	Ar	N ₂ -H ₂	H ₂
Fe-C-MA1	+0.38%	+0.33%	+0.29%
FeCr-C-MA1	+0.33%	+0.28%	+0.28%
Fe-C-MA4	+0.10%	+0.10%	+0.10%
FeCr-C-MA4	+0.07%	+0.07%	+0.07%

5.5. CONCLUSIONES PARCIALES

1. Relativas a los cambios dimensionales producidos en los aceros

Los resultados ponen de manifiesto la influencia que tiene la aparición y distribución de la fase líquida en el comportamiento dimensional de los aceros. En particular, la estrecha dependencia que existe entre las características de la fase líquida y la estabilidad dimensional del acero.

- La formación de la fase líquida en un sistema caracterizado por una condición de intersolubilidad entre las fases, da lugar a un fenómeno de hinchamiento puntual en el acero. La magnitud de dicho hinchamiento está relacionada con el carácter disolutivo de la interacción: la presencia de una fase líquida altamente disolutiva (como la MA4) induce una menor expansión.
- La densificación de estos aceros depende del nivel de contracción adquirido durante el tramo isoterma de la sinterización. Por tanto, el principal mecanismo de control de la estabilidad dimensional y densificación de estos aceros es el balance obtenido entre los fenómenos de dilatación (por formación de fase líquida) y contracción (por densificación en el tramo isoterma) que tienen lugar.
- En presencia de MA4, la combinación de una menor magnitud de hinchamiento y una pronunciada contracción en el tramo isoterma favorece mayores grados de densificación al final de la sinterización, condiciones que no se observan para la MA1.

II. Relativas al carácter disolutivo de las fases líquidas

La condición de solubilidad entre las fases es sin duda el factor más condicionante de la estabilidad dimensional de estos aceros. La capacidad disolutiva de la fase líquida determina su comportamiento durante los primeros momentos de la sinterización y ejerce una influencia notoria en los cambios dimensionales, la densificación final y la formación de la microestructura.

- En condiciones de mojado y poco disolutivas, la fase líquida presenta una excelente capacidad de distribución, y es capaz de fluir rápidamente a través de la porosidad, entre partículas y por borde de grano. Es el caso de la MA1, que actúa como una excelente vía de distribución de los elementos de aleación y promueve altos grados de homogenización en el acero. Este comportamiento lleva inevitablemente asociado un mayor cambio dimensional.
- En presencia de un líquido de marcado carácter disolutivo como la MA4, la capacidad de propagación del líquido se ve notablemente afectado, lo que favorece la concentración de los elementos de aleación alrededor de los poros secundarios. Esto da lugar a la formación de microestructuras heterogéneas, con fases de no equilibrio en estas áreas altamente aleadas. Esta condición de solubilidad es favorable desde un punto de vista dimensional, ya que conduce a una expansión reducida y que puede ser más fácilmente compensada durante el tramo isoterma.
- En definitiva, cabe destacar cómo a través de un adecuado diseño de la condición de solubilidad entre las fases es posible adaptar las características de la fase líquida a los requerimientos de densificación y homogenización deseables.

III. Relativas a la comparación con Cu como formador de fase líquida

- El comportamiento de la fase líquida MA1 presenta muchas similitudes con el Cu líquido en términos de capacidad de distribución y canales de distribución. Sin embargo, hay dos fenómenos que parecen determinantes para reducir la magnitud del hinchamiento del Cu: 1) la excelente capacidad de mojado de la MA1 incluso en las condiciones menos favorables (sobre aquellas áreas con óxidos superficiales donde la reducción completa no ha sido posible) y que permite evitar situaciones puntuales de no mojado, y 2) la posibilidad de formar el líquido en un rango más amplio de temperaturas.

IV. Relativas al polvo base

- El uso de polvos base FeCr es favorable para el control de la estabilidad dimensional y el grado de densificación de acero. En concreto, se registra una menor magnitud del hinchamiento ligado a la aparición de la fase líquida, posiblemente debido a un cambio en la condición de solubilidad entre las fases. A la vista de los resultados del *Capítulo 4*, y las microestructuras de los aceros base FeCr, se propone que una condición más disolutiva podría justificar esta mejora.
- Como en el caso de los aceros base Fe, con la adición de aleación maestra MA4 se favorecen mayores grados de densificación que con la MA1.

V. Relativas a la atmósfera

- La mayor influencia de la atmósfera se observa en composiciones aleadas con MA1. A pesar de la excelente capacidad de mojado de esta fase líquida bajo cualquier condición (inerte o reductora), la presencia de H₂ en la atmósfera favorece su propagación con menores ángulos de contacto, y por tanto, contribuye ligeramente a disminuir el hinchamiento ligado a la formación y distribución de la fase líquida. En el caso de una fase líquida de bajo alcance como la MA4 con buena mojabilidad, y por tanto, con una capacidad de distribución muy limitada, este efecto no se observa.

REFERENCIAS

1. N. Dautzenberg and H.J. Dorweiler, *Dimensional behaviour of copper-carbon sintered steels*. Powder Metallurgy International, 1985. vol. 17 (6): pp. 279-282.
2. W.A. Kaysser, W.J. Huppmann and G. Petzow, *Analysis of dimensional changes during sintering of Fe-Cu*. Powder Metallurgy, 1980. vol. 23 (2): pp. 86-91.
3. K. Tabeshfar and G.A. Chadwick, *Dimensional changes during liquid phase sintering of Fe-Cu compacts*. Powder Metallurgy, 1984. vol. 27 (1): pp. 19-24.
4. S.J. Jamil and G.A. Chadwick, *Investigation and analysis of liquid phase sintering of Fe-Cu and Fe-Cu-C compacts*. Powder Metallurgy, 1985. vol. 28 (2): pp. 65-71.

5. H. Danninger, R. Pötttschacher, S. Bradac, A. Šalak and J. Seyrkammer, *Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders*. Powder Metallurgy, 2005. vol. 48 (1): pp. 23-32.
6. H. Danninger, *Sintering of Mo alloyed P/M structural steels*. Powder Metallurgy International, 1988. vol. 20 (4): pp. 7-11.
7. H. Danninger and C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2001. vol. 67 (1-3): pp. 49-55.
8. R.M. German, K.S. Hwang and D.S. Madan, *Analysis of Fe-Mo-B sintered alloys*. Powder Metallurgy International, 1987. vol. 19 (2): pp. 15-18.
9. R. Oro, *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida de aceros al Mn-Si*. 2011, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
10. F. Castro, M. Sarasola, F. Baumgaertner, M. Dougan, S. Mitchell, K. Lipp, H.J. Bender, C. Coffin and J. Dunkley. *Alloying and sintering behaviour of selected iron-graphite-master alloy powder mixtures*. in *EuroPM 2005: Congress & Exhibition*. 2005. Prague: EPMA.
11. R.M. German, P. Suri and S.J. Park, *Review: Liquid phase sintering*. Journal of Materials Science, 2009. vol. 44 (1): pp. 1-39.
12. A.P. Savitskii, *Liquid phase sintering of the systems with interacting components*. 1993, Tomks, Russia: Russian Academy of Sciences.
13. P.E. Zovas, R.M. German, K.S. Hwang and C.J. Li, *Activated and liquid-phase sintering - progress and problems*. Journal of Metals, 1983. vol. 35 (1): pp. 28-33.
14. W.J. Huppmann, H. Riegger, W.A. Kaysser, V. Smolej and S. Pejovnik, *The elementary mechanisms of liquid phase sintering - I. Rearrangement*. Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques, 1979. vol. 70 (11): pp. 707-713.
15. W.J. Huppmann, H. Riegger and G. Petzow, *Liquid phase sintering of the model system W-Ni*. Science of Sintering, 1978. vol. 10 (1): pp. 45-52.
16. W.A. Kaysser and G. Petzow, *Present state of liquid phase sintering*. Powder Metallurgy, 1985. vol. 28 (3): pp. 145-150.
17. J.K. Park, S.J.L. Kang, K.Y. Eun and D.N. Yoon, *Microstructural change during liquid phase sintering of W-Ni-Fe alloy*. Metallurgical Transactions A, 1989. vol. 20 (5): pp. 837-845.
18. J.X. Liu and R.M. German, *Rearrangement densification in liquid-phase sintering*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2001. vol. 32 (12): pp. 3125-3131.
19. R. Oro, E. Bernardo, M. Campos and J. Torralba, *Liquid Phase Sintering Control Based on Effective Alloying Design*, in *EuroPM2012: Congress & Exhibition*. 2012, EPMA: Basel.
20. G.W. Liu, F. Valenza, M.L. Muolo, G.J. Qiao and A. Passerone, *Wetting and interfacial behavior of Ni-Si alloy on different substrates*. Journal of Materials Science, 2009. vol. 44 (22): pp. 5990-5997.

21. N. Eustathopoulos, Nicolas, MG., Drevet, B., *Wettability at high temperatures*. Pergamon Materials Series. Vol. Volume 3. 1999: Pergamon.
22. D. Chasoglou, E. Hryha and L. Nyborg, *Effect of process parameters on surface oxides on chromium-alloyed steel powder during sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2013. vol. 138 (1): pp. 405-415.
23. H. Danninger and C. Gierl, *New alloying systems for ferrous powder metallurgy precision parts*. Science of Sintering, 2008. vol. 40 (1): pp. 33-46.
24. E. Hryha, C. Gierl, L. Nyborg, H. Danninger and E. Dudrova, *Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese*. Applied Surface Science, 2010. vol. 256 (12): pp. 3946-3961.
25. E. Hryha and L. Nyborg, *Oxide Transformation in Cr-Mn-Prealloyed Sintered Steels: Thermodynamic and Kinetic Aspects*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2013: pp. 1-12.
26. O. Dezellus and N. Eustathopoulos, *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*. Journal of Materials Science, 2010. vol. 45 (16): pp. 4256-4264.
27. J.G. Li and J. Gao, *Influence of sintering atmospheres on the wetting behaviors of titanium dioxides by molten metals*. Materials Letters, 2006. vol. 60 (11): pp. 1323-1326.
28. R. Oro, M. Campos, J. Torralba and C. Capdevila. *Lean steels through the use of Mn-Si master alloys: alloy design and sintering performance*. in *World PM 2012: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 2012. Yokohama, Japan.



Influencia de la Microestructura en el Comportamiento a Fractura de Aceros

6.1. ASPECTOS MICROESTRUCTURALES	169
6.2. ENSAYOS DE TRACCIÓN EN MICROMÁQUINA	171
6.3. EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LA DISTRIBUCIÓN DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA	172
6.3.1. Influencia de la porosidad en la distribución de las deformaciones plásticas locales	181
6.3.2. Influencia de la microestructura local en la distribución de las deformaciones plásticas locales	182
6.4. ANÁLISIS IN-SITU DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA	184
6.5. CONCLUSIONES PARCIALES	191
REFERENCIAS	192

Como se ha visto en el capítulo anterior, las propiedades de la fase líquida condicionan su comportamiento durante los primeros instantes de la sinterización y, en consecuencia, las características del acero. Puesto que es posible actuar sobre la composición y grado de homogeneidad de la microestructura, se plantea un estudio detallado de la influencia que ejercen los aspectos microestructurales, microconstituyentes y porosidad presente, en las propiedades mecánicas de estos aceros.

Para ello se propone una monitorización del fallo en aceros modificados con diferentes microestructuras, sometiéndolos a ensayos de tracción *in-situ* en la cámara del microscopio electrónico de barrido hasta la fractura del material.

Con el fin de generar una diversidad de microestructuras, se ha hecho uso de diferentes polvos base (Fe y Fe prealeado con Cr), porcentajes de aleación maestra y condiciones de sinterización. En la Tabla VI-1 se detallan los aceros utilizados en este capítulo y el ciclo de sinterización aplicado en cada caso. Cabe destacar que los aceros con MA1 se han sinterizado a baja temperatura (1120 °C) mientras que los aceros con MA4 a alta temperatura (1250 °C), en consecuencia con la temperatura para la que han sido diseñadas cada aleación maestra. Adicionalmente, un acero modificado con MA4 se ha sometido a un tratamiento *sinter-hardening* (de enfriamiento forzado) para generar fases de no equilibrio.

A partir de las imágenes obtenidas, se han realizado dos estudios:

- Evaluación de la distribución de las deformaciones plásticas y su evolución en relación a la microestructura. Las imágenes tomadas de los ensayos *in-situ* han sido analizadas por medio de la técnica de Correlación Digital de Imágenes (*Digital Image Correlation, DIC*) para obtener los correspondientes mapas de deformación a diferentes estadios de deformación plástica global.
- Identificación *in-situ* de las zonas de nucleación y propagación de grietas en la microestructura. Además, el análisis de la superficie de fractura se ha empleado para corroborar los principales caminos de fractura identificados.

Tabla VI-1. Composiciones utilizadas en este capítulo. La compactación se realiza en prensa uniaxial a 600 MPa y la sinterización bajo atmósfera 95%N₂-5%H₂

Nomenclatura	Aleación maestra	Composición nominal del acero, wt.%	Ciclo de sinterización
Fe+MA1	MA1	Fe-0.5C-1MA	1120 °C- 30 min
FeCr+MA1	d ₅₀ ~24 μm	Fe-1.8Cr-0.5C-1MA	v _{enf} ~ 0.8 °C/s
Fe+MA4	MA4 d ₅₀ ~24 μm	Fe-0.5C-1MA	1250 °C- 30 min v _{enf} ~ 0.8 °C/s
FeCr+MA4 SH		Fe-1.8Cr-0.5C-1MA	1250 °C- 30 min, v _{enf} ~ 0.8 °C/s seguido de 1120 °C- 30 min, v _{enf} ~ 1.8 °C/s
Fe+2MA4		Fe-0.7C-2MA	1250 °C- 30 min
FeCr+2MA4		Fe-0.5C-2MA	v _{enf} ~ 0.8 °C/s

6.1. ASPECTOS MICROESTRUCTURALES

El uso de diversos polvos base, aleaciones maestras y condiciones de sinterización han propiciado la obtención de aceros con diferentes aspectos microestructurales. En la Figura VI-1 y la Tabla VI-2 se resumen las principales características de cada uno de los aceros.

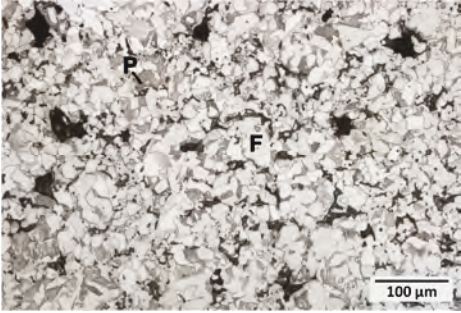
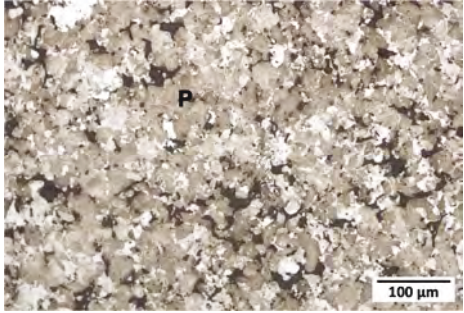
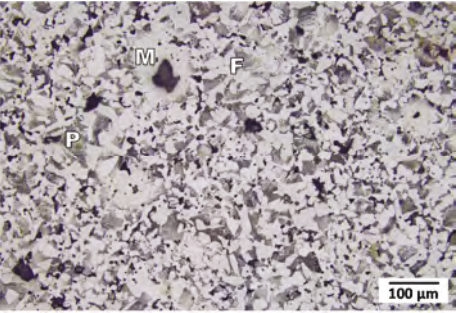
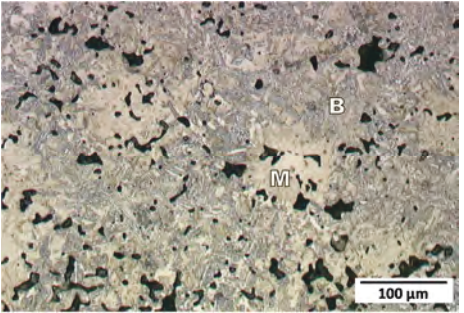
Fe+MA1  <p>Ferrita+perlita $\rho_{\text{sint}} = 7.14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Porosidad total: 9.7 % Porosidad abierta: 6.5 %</p>	FeCr+MA1  <p>Perlita fina+ferrita $\rho_{\text{sint}} = 7.01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Porosidad total: 10.6 % Porosidad abierta: 6.2 %</p>
Fe+MA4  <p>Ferrita+perlita+martensita $\rho_{\text{sint}} = 7.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Porosidad total: 8.7 % Porosidad abierta: 6.0 %</p>	FeCr+MA4 SH  <p>Bainita+martensita $\rho_{\text{sint}} = 7.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Porosidad total: 9.7 % Porosidad abierta: 6.4 %</p>

Figura VI-1. Aspectos microestructurales de los aceros modificados con 1 wt.% MA1 y MA4

Las micrografías de la Figura VI-1 muestran desde microestructuras ferrítico-perlíticas hasta bainítico-martensíticas. La proporción y distribución de cada una

de las fases está relacionada con la composición del acero. En comparación con los aleados con MA1, los aceros modificados con la aleación maestra MA4 presentan áreas de elevada templabilidad local en todas las microestructuras. Como consecuencia de la reducida capacidad de distribución de este líquido se favorece la formación de áreas martensíticas en las zonas altamente aleadas. Además, los aceros con MA4 presentan mayores densidades, debido a la temperatura de sinterización utilizada.

De cara a establecer una relación entre la microestructura y las propiedades del acero, es interesante no sólo conocer el porcentaje de porosidad presente, sino analizar sus características geométricas. La morfología y tamaño de los poros se ha caracterizado por medio de análisis de imagen, a partir de micrografías binarizadas. En particular, se han evaluado tres parámetros de cada poro: el área, el factor de forma (F_{forma}) que representa la relación entre el diámetro máximo y mínimo del poro, y por tanto, mide su alargamiento geométrico, y el factor de círculo ($F_{\text{círculo}}$) que caracteriza la irregularidad del borde del poro. Los valores medios de estos parámetros se recogen en la Tabla VI-2, para toda la población de poros y para la fracción de poros más grandes, con un área por encima de $450 \mu\text{m}^2$. Este área se podría corresponder con los poros secundarios formados a partir del polvo de aleación maestra con un diámetro superior a $24 \mu\text{m}^1$.

Valores de F_{forma} y $F_{\text{círculo}}$ iguales a la unidad representan la morfología de un poro circular, mientras que a medida que decrecen los valores de estos parámetros aumenta el alargamiento (poro más elíptico) e irregularidad del poro [1-3]. Por tanto, desde un punto de vista mecánico, valores bajos de F_{forma} y $F_{\text{círculo}}$ resultan desfavorables.

Si se analiza toda la población de poros, se observan valores superiores de F_{forma} y $F_{\text{círculo}}$ en los aceros con MA4. La aplicación de una mayor temperatura de sinterización tiene un efecto beneficioso sobre la porosidad, que presentan una morfología más redondeada y con un borde más regular. Sin embargo, al analizar la población de poros más grandes (con un área $> 450 \mu\text{m}^2$), se obtienen valores semejantes de F_{forma} y $F_{\text{círculo}}$ en las dos familias de aceros, e inferiores que los valores medios. La porosidad secundaria en ambos aceros presenta una morfología ligeramente más alargada y con un borde más irregular que la media. Un cambio en la temperatura de sinterización no modifica la morfología de los

¹ Las aleaciones maestras presentan una distribución de tamaños de partícula: $d_{10} \sim 9 \mu\text{m}$, $d_{50} \sim 24 \mu\text{m}$, $d_{90} \sim 50 \mu\text{m}$

poros secundarios, ya que sus características dependen únicamente de la morfología y tamaño de partícula del polvo de aleación maestra utilizada.

Tabla VI-2. Valores medios del área, factor de forma y factor de círculo de la porosidad en cada acero

Acero	Porosidad total			Porosidad secundaria Área > 450 μm^2 , D_{eq} > 24 μm	
	Área, μm^2	F_{forma}	$F_{\text{círculo}}$	F_{forma}	$F_{\text{círculo}}$
Fe+MA1	95	0.55	0.65	0.55	0.32
FeCr+MA1	138	0.56	0.64	0.54	0.32
Fe+MA4	92	0.61	0.74	0.57	0.35
FeCr+MA4 SH	101	0.65	0.71	0.53	0.31

6.2. ENSAYOS DE TRACCIÓN EN MICROMÁQUINA

En la Figura VI-2 se muestran las curvas tensión-deformación de los aceros ensayados en la micromáquina de tracción. Los valores de resistencia, deformación a rotura y tenacidad se presentan en la Tabla VI-3.

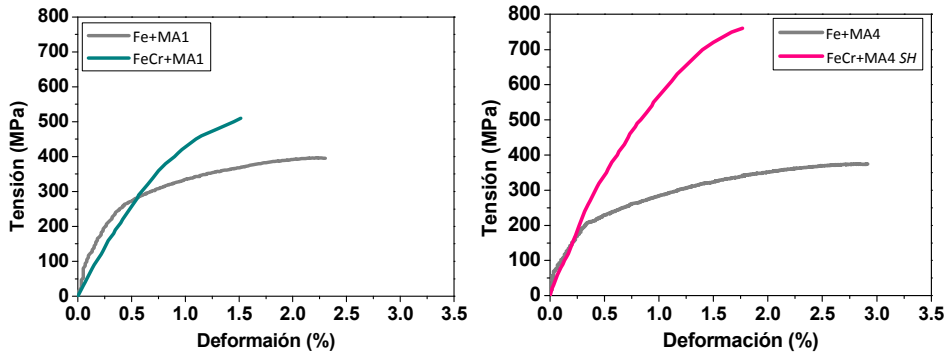


Figura VI-2. Curvas ingenieriles tensión-deformación de los aceros, obtenidas tras los ensayos de tracción en micromáquina: (izqda.) aceros con MA1 y (drcha.) aceros con MA4

Tabla VI-3. Propiedades mecánicas de los aceros ensayados en micromáquina

Acero	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)	Tenacidad (MPa)
Fe+MA1	395	2.3	7.3
FeCr+MA1	510	1.5	4.9
Fe+MA4	374	2.9	8.6
FeCr+MA4 SH	770	1.8	8.5

La aplicación de una temperatura de sinterización más elevada y el uso del polvo base prealeado FeCr proporcionan la mejor combinación de resistencia y ductilidad. A la hora de evaluar las propiedades a partir de microprobetas con una geometría no normalizada, es necesario apuntar que los valores pueden sufrir modificaciones frente a los obtenidos según las normas ASTM [4]. Sin embargo, el principal interés de los ensayos propuestos no reside en caracterizar la respuesta mecánica de los aceros modificados con las aleaciones maestras (recogida en el *Capítulo 7*), sino tratar de identificar las partes de la microestructura (microconstituyentes, porosidad) que contribuyen en mayor medida al fallo del material.

El comportamiento a tracción obtenido en la micromáquina sirve de base para el estudio posterior, que va a tratar de analizar dos aspectos sobre aceros con diferencias microestructurales:

- La respuesta del material a nivel local ante una deformación plástica.
- Los cambios microestructurales originados como consecuencia de la aplicación de la carga, y los principales puntos de nucleación y propagación de las grietas.

6.3. EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LA DISTRIBUCIÓN DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA

Para conocer la contribución de la microestructura en la distribución y localización de la deformaciones plásticas locales, los ensayos de tracción se realizan sometiendo el material a sucesivas cargas y descargas alcanzando diferentes niveles de deformación (véase el procedimiento del *Capítulo 3*). A partir de las imágenes con crecientes estadios de deformación plástica es posible el cálculo de los mapas de deformación con la técnica de Correlación de Imágenes Digitales.

En la Figura VI-3 se presentan los resultados correspondientes al acero ferrítico-perlítico Fe+MA1. En la curva tensión-deformación se reflejan las paradas periódicas realizadas, donde se toman las imágenes con diferente grado de deformación. Las imágenes pertenecen a la superficie atacada de la zona central de la probeta, donde se espera que se produzca el fallo. La secuencia de imágenes deformadas se muestra en la columna izquierda y la distribución de las deformaciones plásticas locales asociadas a cada imagen en la columna derecha.

La gama de colores de los mapas de deformación indica la magnitud de la deformación plástica que se alcanza en cada punto de la microestructura en el eje *y*, paralelo al eje de tracción.

Atendiendo a los mapas de deformación, es posible distinguir inhomogeneidades en la distribución de los valores de deformación plástica en todos los estados de deformación. A bajas deformaciones (0.62%, Figura VI-3.a), se observa que la localización de la deformación plástica está ligada a la porosidad en el acero. Los valores más elevados de deformación plástica se alcanzan alrededor de los poros más grandes, alargados e irregulares, y en las zonas con una alta densidad de poros (áreas con tonalidades verdes). A medida que aumenta el nivel de deformación en el material, la localización se hace más acusada en estas áreas y es posible distinguir la formación de una red de bandas de deformación (bandas coloreadas de los mapas) que cubren parcialmente la microestructura. Estas bandas cruzan áreas ferríticas y perlíticas, de tal manera que unen la porosidad entre sí.

Los valores de deformación dentro de las bandas aumentan a medida que lo hace el nivel global de deformación en el acero. Con un nivel de deformación global del 0.95%, se observan valores máximos de 21% en las zonas más críticas, en torno a los poros más grandes y alargados, y en especial, en aquellos poros situados en dirección perpendicular a la tensión aplicada. Valores medios de deformación plástica se observan en las bandas entre poros, que en su mayoría cruzan los cuellos de sinterización. Por el contrario, las áreas libres de deformación contienen un nivel de porosidad casi inexistente o porosidad aislada. En el último estadio del ensayo, la deformación local alcanza valores máximos de 27.8 % en las zonas de alta concentración de deformación plástica.

Un análisis detallado de la evolución microestructural durante el ensayo revela la contribución de la microestructura local a la localización y evolución de la deformación local. La mayor concentración de deformación plástica se produce en poros con ferrita a su alrededor, donde es posible distinguir evidencias de deformación plástica localizada (véanse los detalles I y II de la Figura VI-3 y Figura VI-4). Los puntos angulosos de estos poros actúan además de sitios de nucleación de las primeras microgrietas.

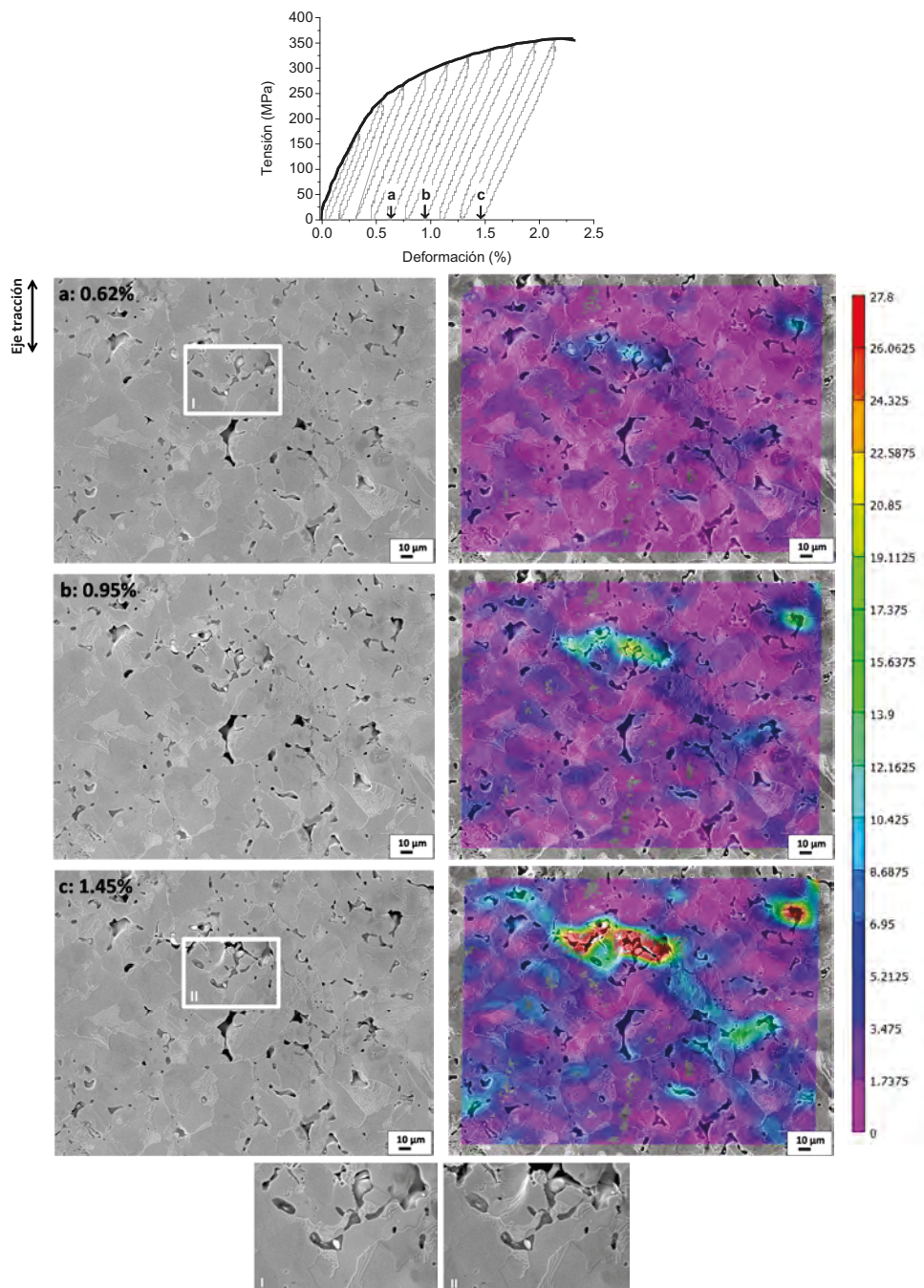


Figura VI-3. Curva ingenieril tensión-deformación obtenida durante el ensayo de tracción in-situ del acero Fe-C-MA1 con una microestructura ferrítico-perlítica. Evolución microestructural y de la distribución de la deformación plástica a diferentes niveles de deformación: 0.62%, 0.95% y 1.45%

Tras alcanzar la máxima deformación, la fractura se produce en la zona inspeccionada, como se muestra en la Figura VI-4.

Las bandas de deformación sirven de camino para la progresión de la grieta final, que crece de poro a poro recorriendo las mínimas distancias entre los mismos. Además, se distingue la elevada deformación plástica alcanzada antes de la fractura en los granos ferríticos alrededor de los poros críticos.

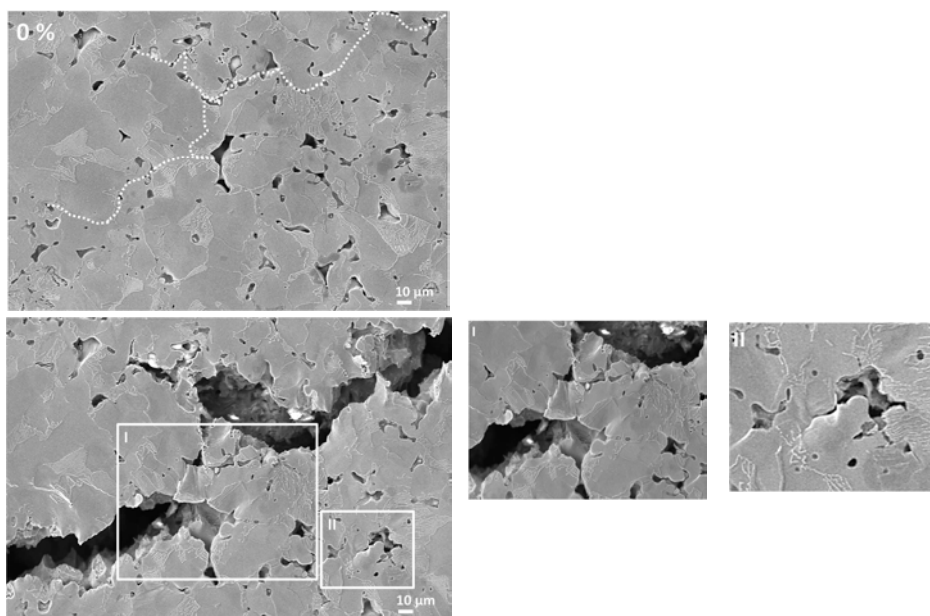


Figura VI-4. Imágenes SEM de la microestructura inicial y tras la fractura del acero Fe+MA1. La línea punteada indica la trayectoria de la grieta final

El comportamiento del acero Fe+MA4 de microestructura análoga al Fe+MA1, pero sinterizado a mayor temperatura (1250 frente a 1120 °C) se presenta en la Figura VI-5. A pesar de ser un acero con una densidad mayor y morfologías de poros más ideales, se observa una evolución de la distribución de la deformación plástica muy similar a la del acero modificado con MA1.

Las heterogeneidades en la deformación a nivel local son evidentes desde las primeras etapas del ensayo. La formación de bandas de deformación está asociada a la distribución y morfología de la porosidad presente. Cuando se alcanza un nivel de deformación global de 1.13%, se distinguen las bandas de deformación que conectan la porosidad.

Los poros más críticos, aquellos de mayor tamaño y alargados situados perpendicularmente al eje de tracción, provocan la mayor localización de la deformación. La magnitud de la deformación dentro de las bandas toma valores máximos de 27.4 % antes del fallo en el material. La ausencia de deformación está asociada a áreas prácticamente densas, tanto ferríticas como perlíticas.

Los mapas de deformación de los aceros de mayor templabilidad, FeCr+MA1 y FeCr+MA4 SH, se presentan en la Figura VI-6 y la Figura VI-7 respectivamente.

En los dos materiales se observan heterogeneidades en la distribución de la deformación con valores máximos de deformación plástica alrededor de la porosidad. Sin embargo, en comparación con los aceros ferrítico-perlíticos anteriores, los valores locales de deformación alcanzados son considerablemente más bajos debido a la menor ductilidad de estos materiales.

De nuevo, la porosidad de morfología más crítica es la responsable de la localización de la deformación. Pero además, se distingue una clara contribución de los poros más redondeados cuando se encuentran próximos a las zonas críticas, ya que actúan de vehículo para la intensificación de la deformación local. La interconexión de los poros a través de las bandas de deformación se distingue en los dos aceros, y únicamente aquellas áreas con porosidad aislada presentan un nivel de deformación nulo.

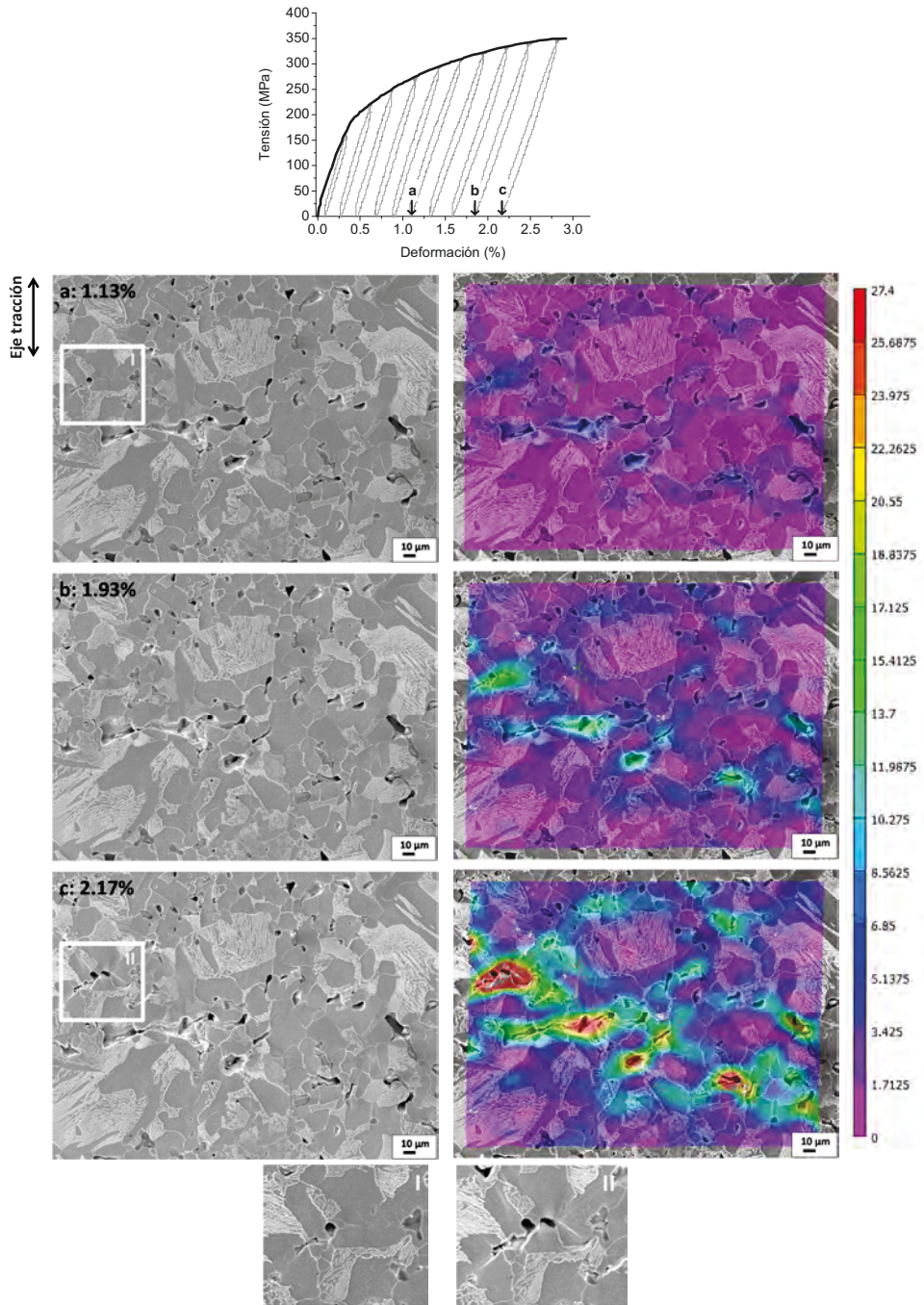


Figura VI-5. Curva ingenieril tensión-deformación obtenida durante el ensayo de tracción in-situ del acero Fe+MA4 con una microestructura ferrítico-perlítica. Evolución microestructural y de la distribución de la deformación plástica a diferentes niveles de deformación: 1.13%, 1.93% y 2.71%

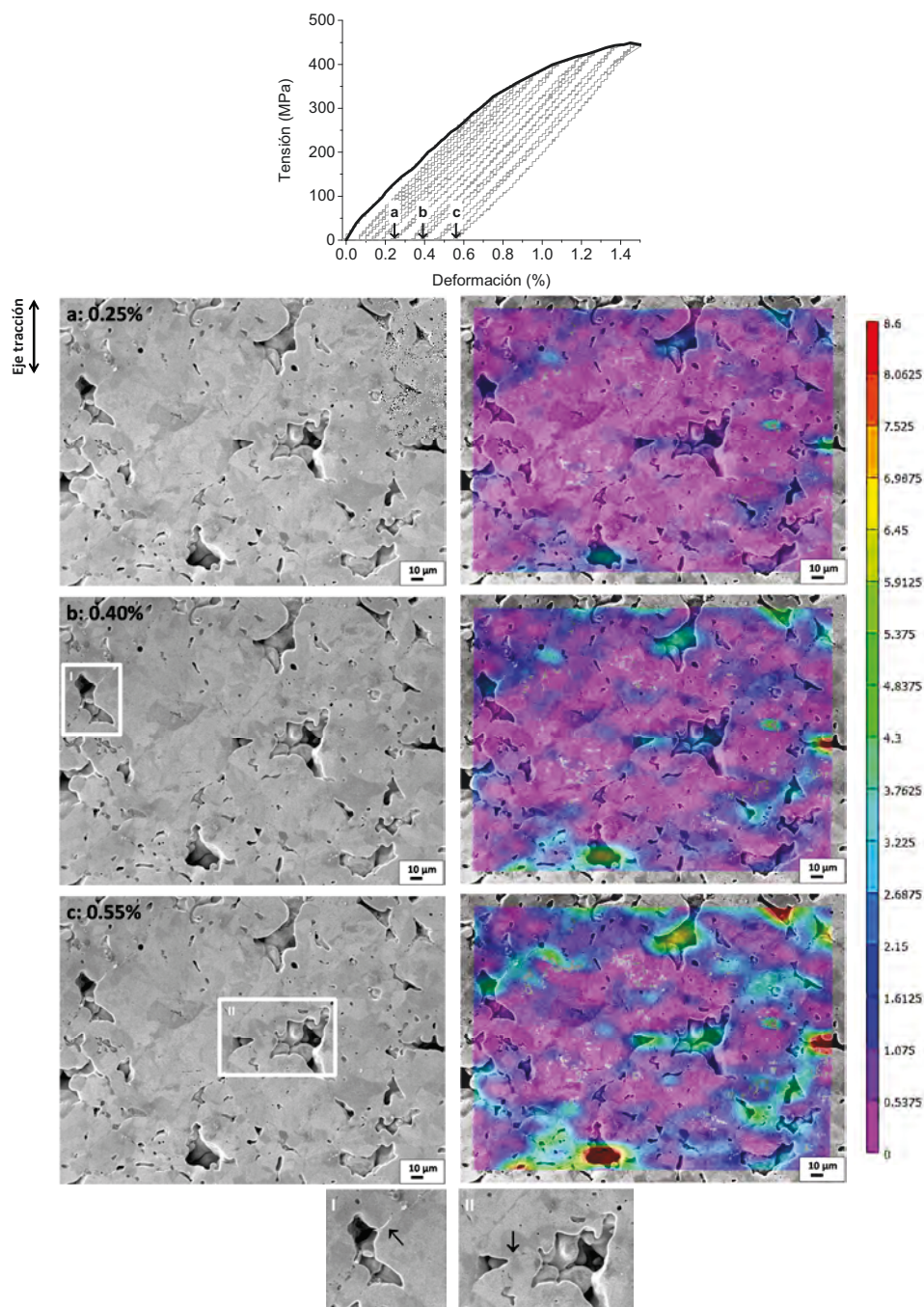


Figura VI-6. Curva ingenieril tensión-deformación obtenida durante el ensayo de tracción in-situ del acero FeCr+MA1 con una microestructura perlítica y poca presencia de ferrita. Evolución microestructural y de la distribución de la deformación plástica a diferentes niveles de deformación: 0.25%, 0.40% y 0.55%

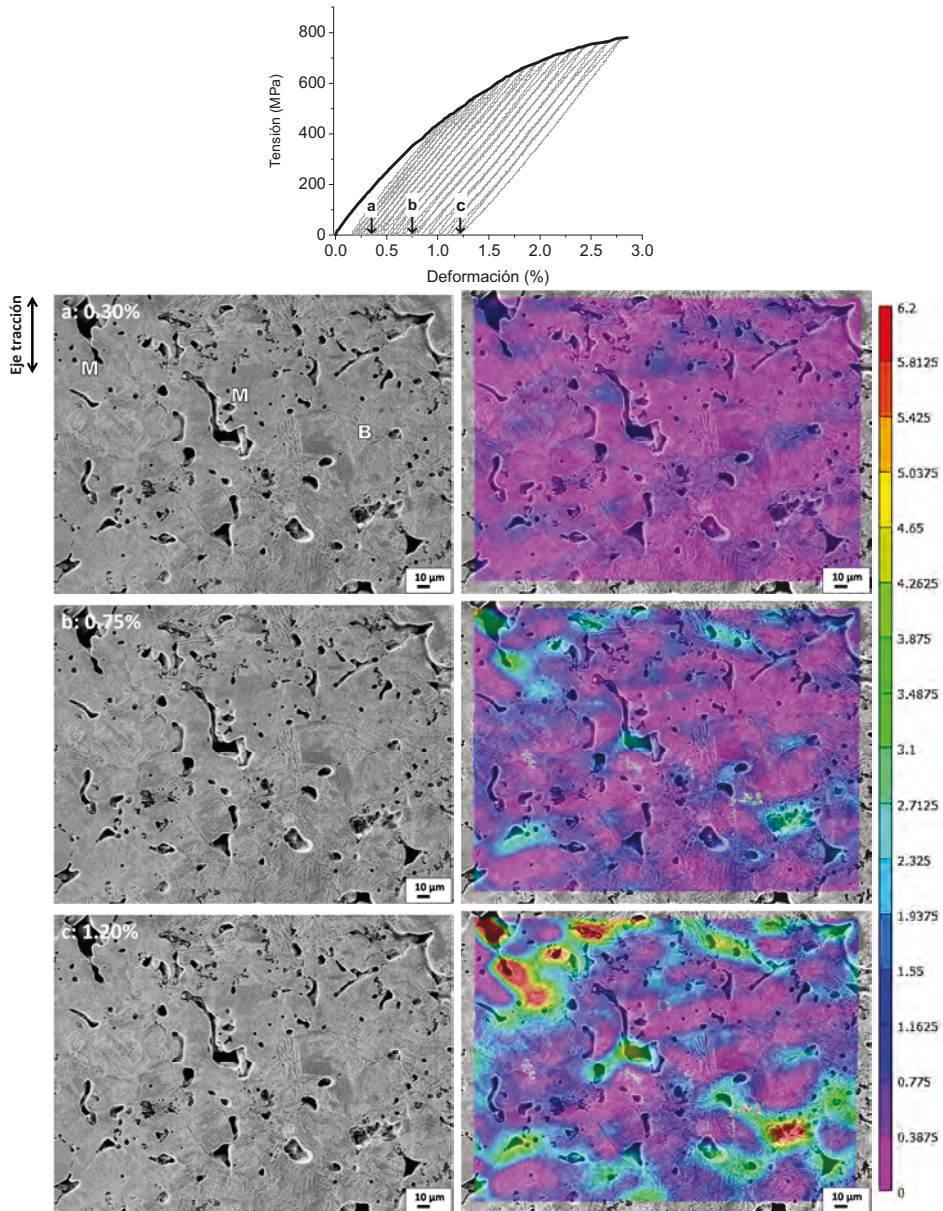


Figura VI-7. Curva ingenieril tensión-deformación obtenida durante el ensayo de tracción in-situ del acero FeCr+MA4 SH con una microestructura bainítico-martensítica. Evolución microestructural y de la distribución de la deformación plástica a diferentes niveles de deformación: 0.30%, 0.75% y 1.20%

Los cambios microestructurales en estos aceros son más difíciles de identificar como consecuencia de la capacidad de deformación disminuida. El alargamiento y deformación plástica desarrollada en los poros rodeados de perlita, bainita o martensita es considerablemente menor que la de los poros rodeados de ferrita. Al observar la trayectoria de la grieta final en el acero perlítico y el de mayor templabilidad (Figura VI-8), el fallo se ha producido por la interconexión de poros a través de microgrietas que nacen de a partir de los bordes más angulosos de los poros y entre poros adyacentes, cruzando a través de las bandas de deformación más intensas.

En todos los materiales, se ha detectado que la distribución heterogénea de las deformaciones plásticas viene condicionada fundamentalmente por dos aspectos, que se discuten en detalle en los en los siguientes apartados:

- la **porosidad** y la distribución de los poros en la matriz metálica
- la **microestructura local** alrededor de los poros

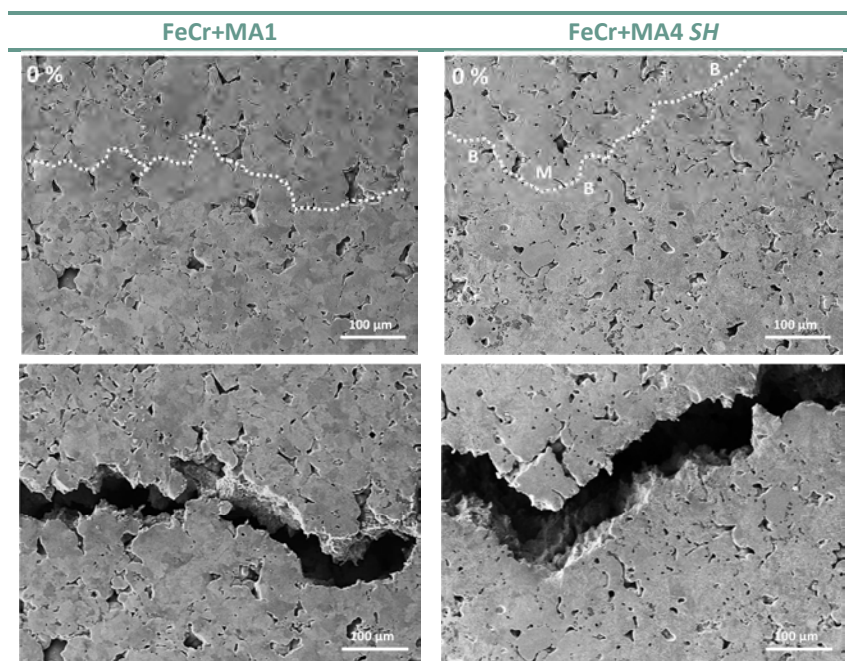


Figura VI-8. Imágenes SEM de la microestructura inicial y tras la fractura de los aceros FeCr+MA1 y FeCr+MA4 SH. La línea punteada indica la trayectoria de la grieta final

6.3.1. Influencia de la porosidad en la distribución de las deformaciones plásticas locales

En base a los mapas de deformación obtenidos para una variedad de aceros con apreciables diferencias microestructurales, independientemente del tipo de microestructura o del nivel de porosidad en el acero, la mayor localización de la deformación plástica se favorece alrededor de los poros de mayor tamaño, alargados e irregulares, o en aquellas las zonas con una alta concentración de poros.

Al comparar la respuesta obtenida en aceros sinterizados con estudios de aceros avanzados de alta resistencia, aceros DP (*dual phase*) [5-9] y Q&P (*quench&partinoning*) [10] que combinan ensayos *in-situ* con la técnica DIC, se observa que en estos aceros las heterogeneidades en la distribución de la deformación plástica están asociadas a las diferencias en las durezas de cada microconstituyente, y por tanto, a la capacidad de deformarse plásticamente, o a su disposición en la microestructura. Sin embargo, en materiales porosos parece que la distribución de la deformación plástica está íntimamente ligada a la porosidad existente, y condicionada por su morfología y distribución en la matriz metálica.

Esta estrecha relación entre la morfología y la distribución de los poros con la respuesta mecánica de los aceros sinterizados ha sido tradicionalmente estudiada a través de estudios de tracción y de fatiga con una posterior caracterización de la superficie de fractura el material [11-17].

En los últimos años, se han empleado técnicas avanzadas de caracterización para este propósito, como ensayos *in-situ* [11, 18, 19], el mapeado de microdurezas [20], la microtomografía por rayos X [21, 22] o simulaciones con elementos finitos [3, 23, 24]. De estos últimos, los trabajos de Chawla et al. basados en simulaciones MEF anticipan el comportamiento observado experimentalmente en los aceros sinterizados del estudio. Según estas simulaciones, la intensificación de la deformación plástica tiene lugar en las inmediaciones de los poros y rápidamente se extiende a los cuellos entre poros, dando lugar a la formación de bandas que cubren la microestructura de poro a poro, tal y como se ha comprobado por la técnica DIC en estos aceros. Además, estos autores indican que poros más pequeños y distribuidos más homogéneamente en la matriz metálica provocan una menor localización de los valores de deformación.

6.3.2. Influencia de la microestructura local en la distribución de las deformaciones plásticas locales

Sin embargo, la distribución de las deformaciones locales no se encuentra únicamente condicionada por la porosidad, sino que las fases que rodean los poros más críticos también juegan un papel determinante. Se ha observado que la mayor localización de la deformación se promueve en los poros rodeados de las fases más blandas, capaces de asumir mayor deformación.

Así en los acero ferrítico-perlíticos la ferrita provoca los valores máximos de deformación plástica alrededor de los poros (Figura VI-3.c y Figura VI-4.c), mientras que en el acero bainítico-martensítico se produce en la bainita (Figura VI-7.c). Muestra de la elevada localización de la deformación, son las bandas de deformación que se forman en granos ferríticos, a partir de la punta de la grieta o de los bordes más angulosos de la deformación. Este mismo efecto se ha observado en trabajos anteriores con aceros sinterizados sometidos a ensayos de tracción [25].

Uno de los principales hándicaps de la obtención de aceros con adiciones de aleaciones maestras de bajo punto de fusión es la formación de porosidad secundaria, que desde un punto de vista mecánico, presenta la morfología más desfavorable. En los aceros con MA4 resulta especialmente interesante el análisis de la microestructura local alrededor de los poros secundarios, que se encuentran rodeados de fases de alta resistencia.

Con el fin de evaluar la contribución de estas áreas a la distribución de las deformaciones plásticas, se han realizado ensayos *in-situ* en dos aceros adicionales, base Fe y base FeCr, con un mayor contenido en aleación maestra, 2 wt.% de MA4, para así generar mayor cantidad de áreas martensíticas.

En la Figura VI-9 se muestran las microestructuras iniciales de cada acero y los mapas de deformación a un nivel medio y al nivel de máximo deformación. Las líneas punteadas indican las áreas martensíticas.

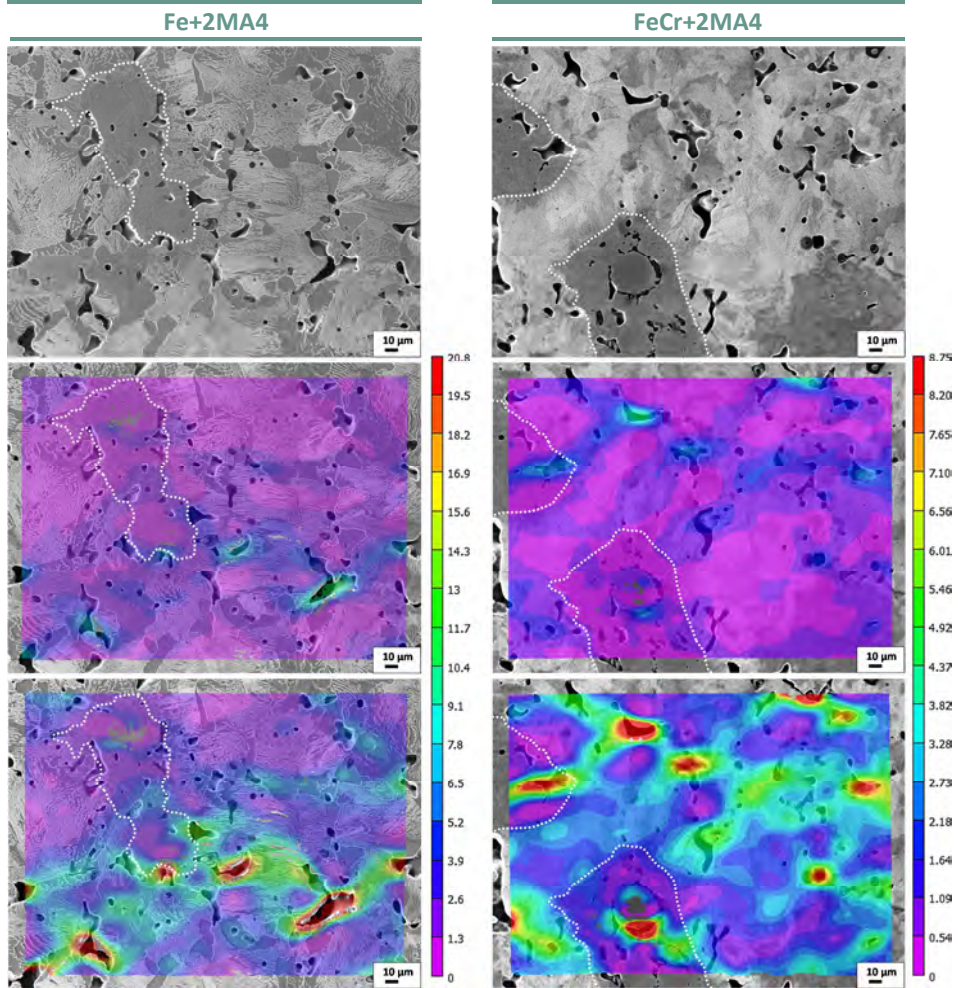


Figura VI-9. Imágenes SEM de la microestructura inicial del acero Fe+2MA4 (izqda.) y FeCr+2MA4 (drcha.), y mapas de deformaciones plásticas al nivel medio y máximo de deformación. Las líneas punteadas indican la localización de áreas martensíticas

La deformación plástica comienza en los poros más críticos rodeados de perlita, poros primarios derivados del proceso de compactación. Pero la porosidad rodeada de martensita también genera localización de la deformación plástica si los poros son grandes y alargados y, sobre todo, si se encuentran orientados perpendicularmente a la dirección en la que se aplica la tensión.

A mayores deformaciones en el acero, las bandas de deformación conectan la porosidad existente entre sí, cruzando las áreas martensíticas con porosidad.

Únicamente las áreas martensíticas densas o con porosidad redondeada aislada no presentan deformación plástica. A partir del mapa de deformaciones a menor magnificación de la Figura VI-10 correspondiente al acero Fe+2MA4 es posible identificar más fácilmente el comportamiento descrito

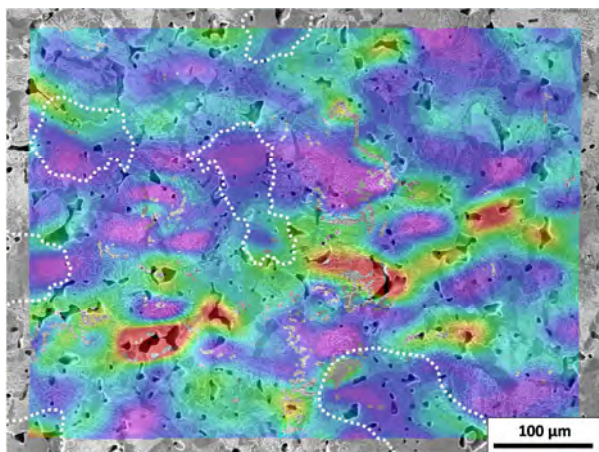


Figura VI-10. Mapa de deformaciones plásticas locales en el acero Fe+2MA4 al máximo nivel de deformación (1.50%)

6.4. ANÁLISIS IN-SITU DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA

El estudio de la nucleación y progresión de las grietas se lleva a cabo mediante ensayos de tracción *in-situ* sin descarga. A modo de ejemplo, en la Figura VI-11 se presentan las imágenes SEM de baja magnificación del estudio realizado en el acero Fe+MA4.

Esta secuencia de imágenes muestra la baja ductilidad de este acero a nivel macroscópico, ya que no existen indicios de estricción. El comportamiento aquí mostrado es representativo de toda la familia de aceros analizada, lo cual supone una dificultad de cara a identificar los lugares preferentes de progresión de las grietas, ya que una vez que se propaga la primera la grieta la fractura tiene lugar casi de manera inmediata.

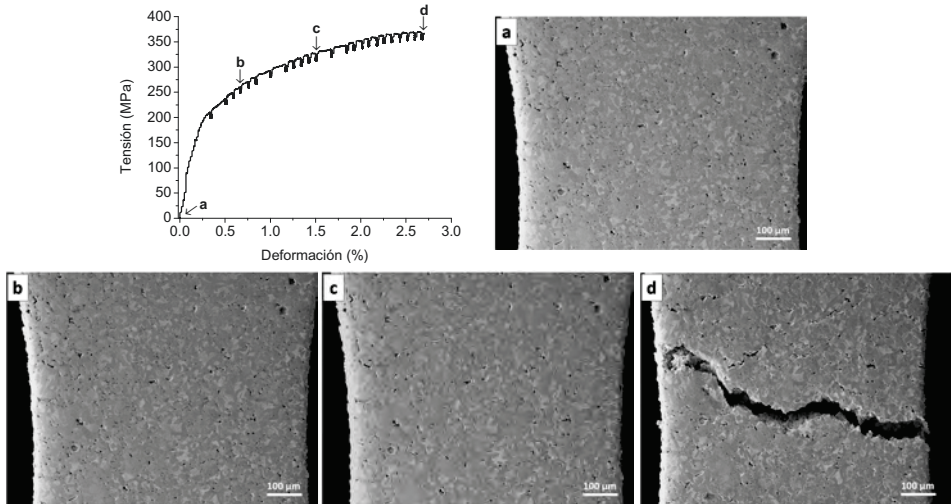


Figura VI-11. Curva tensión-deformación del ensayo de tracción *in-situ* sin descarga del acero Fe+MA4 y secuencia de imágenes a baja magnificación donde se muestra la evolución microestructural a diferentes estadios de deformación

El análisis de las imágenes a mayores aumentos permite identificar los lugares de nucleación y crecimiento de las grietas responsables de la fractura final de cada microestructura. En la Figura VI-12 se presenta la evolución microestructural del acero ferrítico-perlítico Fe+MA1.

Las primeras grietas nuclean a partir de los bordes más angulosos de los poros. En particular, estas microgrietas nacen de los poros más grandes e irregulares que se encuentran orientados en perpendicular al eje de tracción, y rápidamente se propagan a los poros adyacentes. A medida que aumenta el nivel de tensión, las grietas crecen conectando los poros cercanos entre sí, lo que reduce drásticamente la sección que soporta la carga.

La fractura se produce por la interconexión de las microgrietas generadas. Este comportamiento coincide con el reportado en la literatura de otros aceros sinterizados, aunque en muy pocos de los trabajos se muestra la evolución *in-situ* de la fractura.

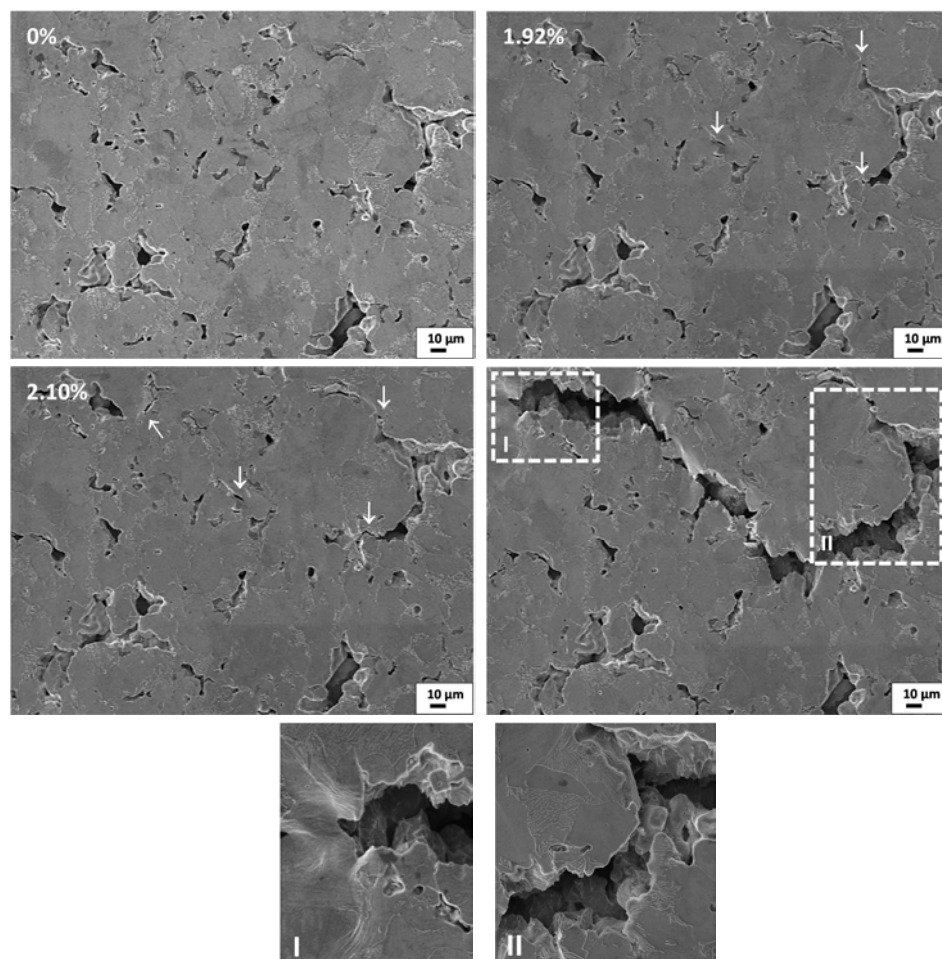


Figura VI-12. Imágenes SEM del acero Fe+MA1 a distintos niveles de deformación: 0 %, 1.92 %, 2.10 % y 2.25 %, donde las flechas indican lugares de nucleación y propagación de grietas

Tal y como muestra la Figura VI-13 el comportamiento a fractura del acero Fe+MA4 (con un nivel de densidad más elevado, $7.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) es muy similar. La nucleación comienza en los bordes angulosos de los poros grandes e irregulares. La progresión de grietas de poro a poro es visible a partir de cargas medias, lo que da lugar a la interconexión de poros adyacentes, independientemente de la morfología de los mismos. Incluso es posible observar que poros con morfologías más ideales participan en el crecimiento de las grietas si se encuentran lo suficientemente próximos entre sí.

La fractura de estos aceros ferrítico-perlíticos lleva asociada un alto consumo de energía a nivel microscópico, concentrada en los cuellos de sinterización y alrededor de los poros con morfologías más irregulares. En concreto, en la fase ferrítica tanto alrededor de los poros como en los cuellos de sinterización se concentra una elevada deformación plástica antes de fractura.

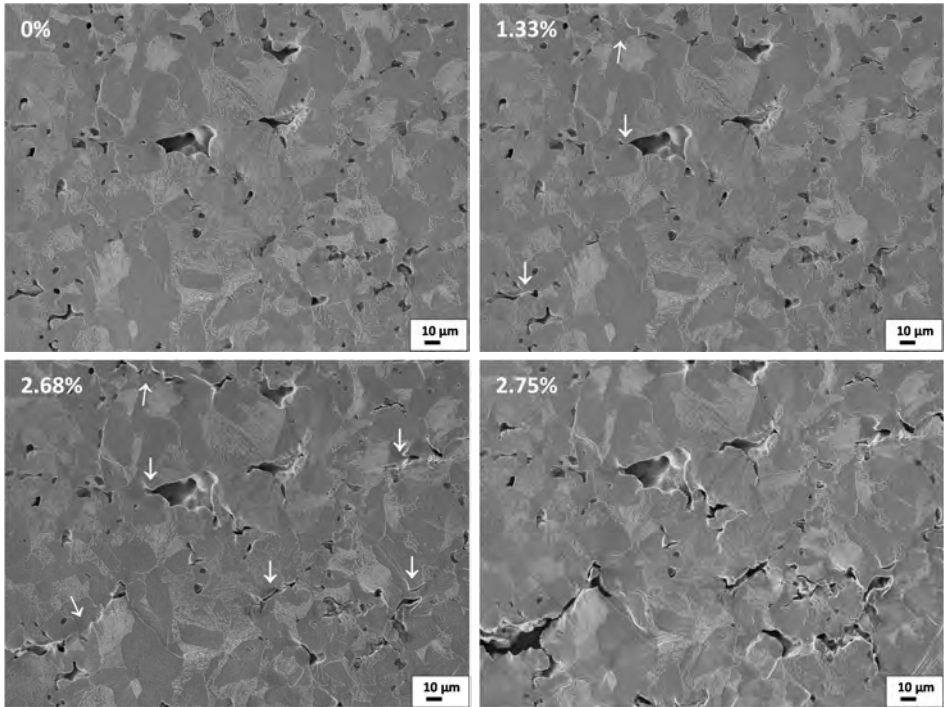


Figura VI-13. Imágenes SEM del acero Fe+MA4 a distintos niveles de deformación: 0 %, 1.33 %, 2.68 % y 2.75 %, donde las flechas indican lugares de nucleación y propagación de grietas

La observación in-situ del avance de las grietas se han completado con el análisis de la línea de fractura final y la superficie de fractura del acero. En la Figura VI-14 se muestran las imágenes relativas a los aceros Fe+MA1 y Fe+MA4. En ambos aceros, el fallo se produce por coalescencia de las microgrietas que comienzan a nuclear en los poros y provocan la interconexión de los mismos. Se observa el fallo en ferrita, entre la interfase ferrita-perlita y en perlita. Las superficies de fractura revelan la presencia de micromecanismos de fractura dúctil con microvacíos de morfología alargada y evidencias de deformación plástica local. Estos micromecanismos característicos del fallo en ferrita y el fallo dúctil de la

perlita confirman las observaciones *in-situ* realizadas. Además, en algunas áreas de la superficie de fractura es posible observar que la formación de microvacíos ha estado iniciada por la presencia de inclusiones, responsables del deterioro de las propiedades de los aceros [16, 26].

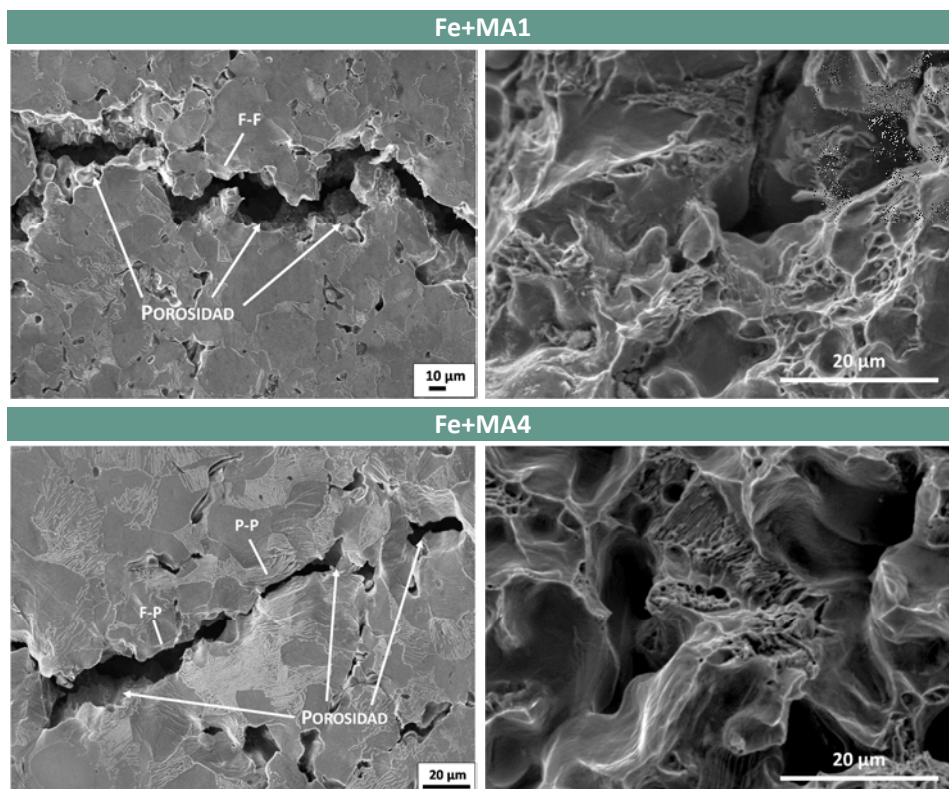


Figura VI-14. Línea de fractura y superficie de fractura de los aceros Fe+MA1 (arriba) y Fe+MA4 (abajo)

La evolución microestructural de los aceros de mayor templabilidad, FeCr+MA1 y FeCr+MA4_SH, se recogen en las imágenes de la Figura VI-15 y Figura VI-16 respectivamente. A pesar de las diferencias microestructurales, se observa un patrón de fractura similar. Las primeras microgrietas nuclean a partir de los bordes angulosos de los poros más grandes y alargados, y rápidamente se propagan a poros adyacentes, recorriendo la mínima distancia entre los mismos. La pérdida de cohesión en los cuellos de sinterización provoca la fractura final en el acero.

La inspección de la línea de fractura final y la superficie de fractura muestran el predominio de micromecanismos de fractura dúctil con presencia de extensas áreas de microvacíos, iniciados por porosidad y carburos. Además en el caso del acero FeCr+MA4 *SH* se distinguen también áreas de clivaje, asociadas al fallo en martensita.

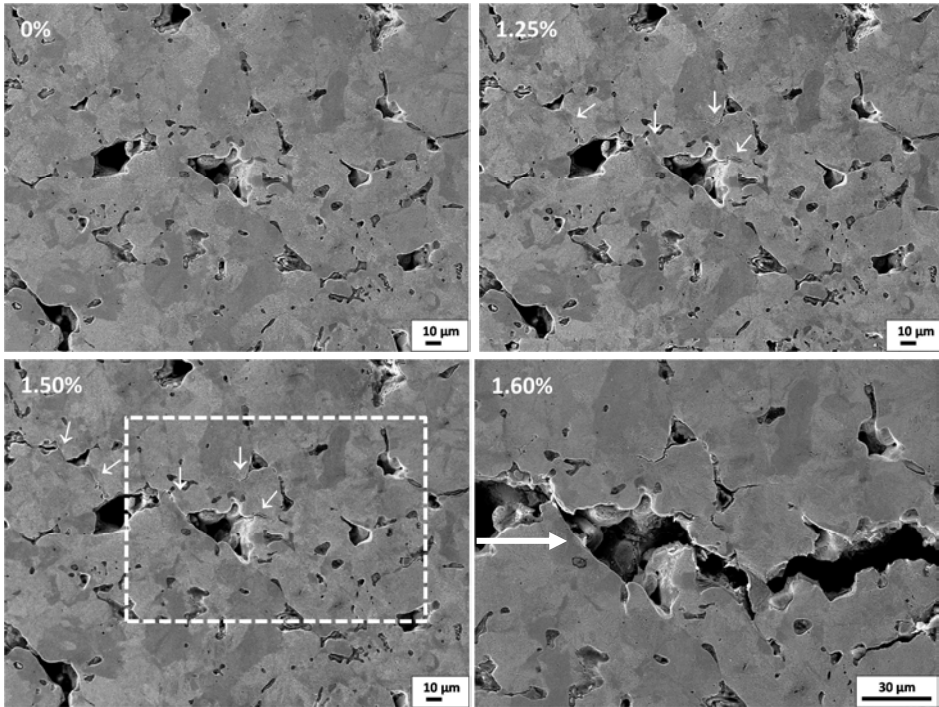


Figura VI-15. Imágenes SEM del acero FeCr+MA1 a distintos niveles de deformación: 0 %, 1.25 %, 1.50 % y 1.60 %, donde las flechas indican lugares de nucleación y propagación de grietas

En base a las observaciones *in-situ* realizadas, la morfología de la porosidad, su distribución y orientación con respecto al eje de tracción, son los factores más condicionantes de la fractura de estos aceros. La porosidad es la principal responsable de la concentración de la deformación plástica y del inicio del fallo.

Trabajos *in-situ* realizados con aceros Fe-Mo-Ni-Cu aleados por difusión, y que contienen en su microestructura un gran variedad de microconstituyentes, muestran una evolución de la fractura similar, que preferentemente se inicia en poros grandes irregulares y tiene lugar de poro a poro [11, 27]. Carabajar et. al [11] señalan que los poros situados entre cuellos de sinterización provocan el mayor deterioro de las propiedades. Además, los caminos de fractura dependen de las fases presentes.

Aunque en general, el fallo en fases más dúctiles (ferrita en los aceros base Fe o bainita en el acero con *sinter-hardening*) tiene lugar a bajas cargas, a altos niveles de deformación, la propagación se encuentra condicionada por las distribución de los poros y su contigüidad. De esta manera, las distancias mínimas entre poros son los caminos preferentes de propagación de grietas.

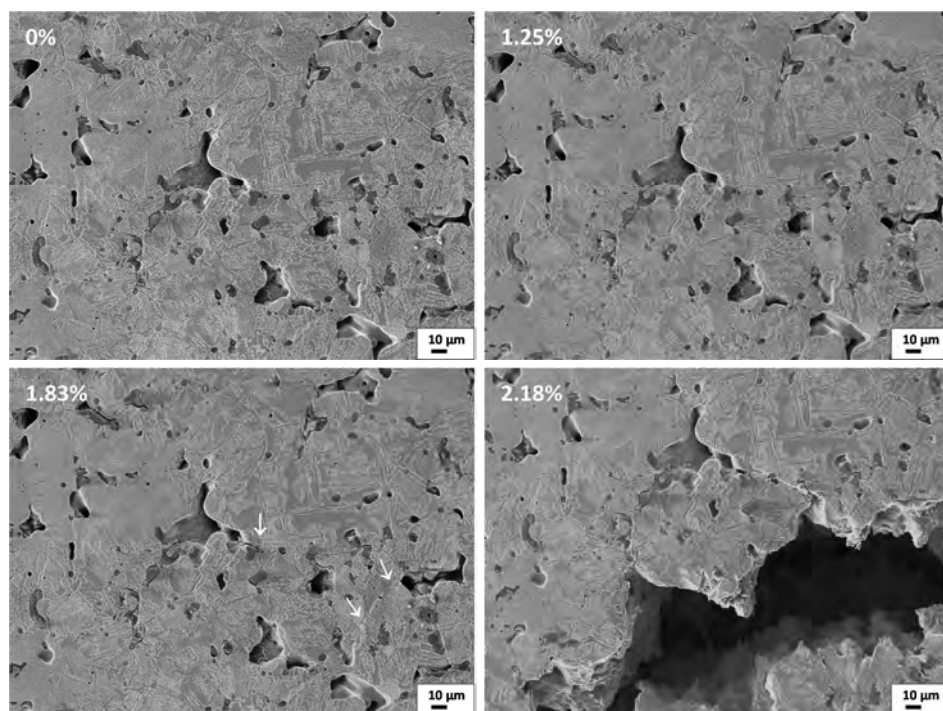


Figura VI-16. Imágenes SEM del acero FeCr+MA4 SH a distintos niveles de deformación: 0 %, 1.25 %, 1.83 % y 2.18 %, donde las flechas indican lugares de nucleación y propagación de grietas

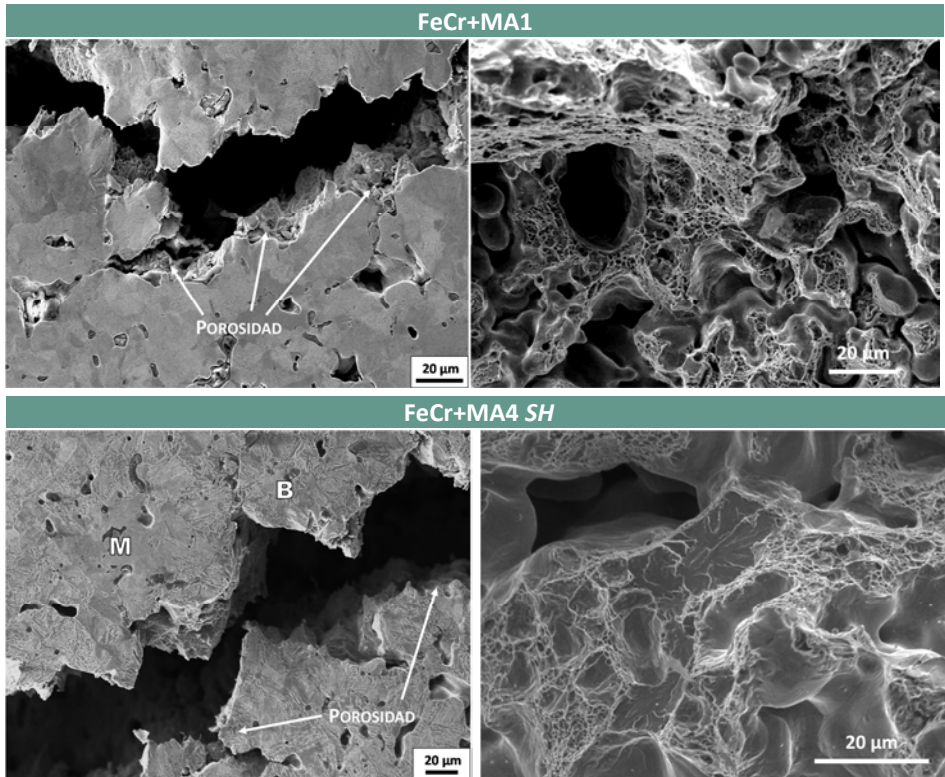


Figura VI-17. Línea de fractura y superficie de fractura de los aceros FeCr+MA1 (arriba) y FeCr+MA4 SH (abajo)

6.5. CONCLUSIONES PARCIALES

1. Relativas a la evolución de las deformaciones plásticas locales

- A partir de los mapas de deformación se ha comprobado una distribución heterogénea de las deformaciones plásticas a nivel microscópico en todos los aceros, que se encuentra fundamentalmente condicionada por la porosidad presente. En particular, por la cantidad, disposición, orientación y morfología de los poros.
- La deformación plástica comienza alrededor de los poros y da lugar a la formación de una red de bandas de deformación plástica local que une la porosidad existente entre sí. La intensidad en la deformación de las bandas aumenta con el nivel de deformación total del acero, y además, estas bandas indican el camino para la propagación de las grietas en el acero.

- La morfología de los poros es uno de los factores más condicionante en la localización de las deformaciones plásticas. Independiente de la microestructura del acero o el nivel de densidad, los poros más grandes e irregulares actúan como los mayores concentradores de deformación plástica. Si su orientación es perpendicular al eje de tracción se produce una mayor concentración de la deformación.
- La distribución de los poros en la matriz metálica juega igualmente un papel destacado. Áreas con una elevada porosidad o distancias cortas entre poros favorecen la localización de la deformación plástica. Sin embargo, los poros más pequeños y redondeados críticos participan igualmente en esta intensificación, si se encuentran lo suficientemente próximos entre ellos o cercanos a poros más críticos.
- La microestructura local alrededor de los poros es otro factor condicionante. Fases más dúctiles alrededor de los poros colaboran en la localización de la deformación plástica y además sirven de puntos de nucleación de microgrietas.

II. Relativas a la nucleación y propagación de grietas

- Los poros de mayor tamaño, alargados y orientados perpendicularmente a la dirección de tracción son los principales responsables del inicio del fallo. Las primeras grietas nuclean a partir de los bordes más angulosos de estos poros y rápidamente se propagan a poros adyacentes.
- La distancia entre los poros es un factor condicionante de la fractura ya que las grietas progresan de poro a poro y la fractura tiene lugar como interconexión de dichas grietas. Zonas con una alta densidad de poros, independientemente de su tamaño o morfología, se convierten en caminos preferentes de avance de grieta.
- Fases dúctiles alrededor de los poros favorecen la nucleación de grietas en mayor medida que fases de mayor resistencia.

REFERENCIAS

1. T. Marcu Puscas, M. Signorini, A. Molinari and G. Straffelini, *Image analysis investigation of the effect of the process variables on the porosity of sintered chromium steels*. Materials Characterization, 2003. vol. 50 (1): pp. 1-10.

2. L. Blanco, M. Campos, J.M. Torralba and D. Klint, *Quantitative evaluation of porosity effects in sintered and heat treated high performance steels*. Powder Metallurgy, 2005. vol. 48 (4): pp. 315-322.
3. N. Chawla and X. Deng, *Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels*. Materials Science and Engineering A, 2005. vol. 390 (1-2): pp. 98-112.
4. Y.H. Zhao, Y.Z. Guo, Q. Wei, T.D. Topping, A.M. Dangelewicz, Y.T. Zhu, T.G. Langdon and E.J. Lavernia, *Influence of specimen dimensions and strain measurement methods on tensile stress-strain curves*. Materials Science and Engineering A, 2009. vol. 525 (1-2): pp. 68-77.
5. H. Ghadbeigi, C. Pinna and S. Celotto, *Failure mechanisms in DP600 steel: Initiation, evolution and fracture*. Materials Science and Engineering A, 2013. vol. 588: pp. 420-431.
6. H. Ghadbeigi, C. Pinna, S. Celotto and J.R. Yates, *Strain evolution measurement at the microscale of a dual phase steel using Digital Image Correlation*, in *Applied Mechanics and Materials*. 2010. pp. 201-206.
7. H. Ghadbeigi, C. Pinna, S. Celotto and J.R. Yates, *Local plastic strain evolution in a high strength dual-phase steel*. Materials Science and Engineering A, 2010. vol. 527 (18-19): pp. 5026-5032.
8. J. Kang, Y. Ososkov, J.D. Embury and D.S. Wilkinson, *Digital image correlation studies for microscopic strain distribution and damage in dual phase steels*. Scripta Materialia, 2007. vol. 56 (11): pp. 999-1002.
9. M. Kapp, T. Hebesberger and O. Kolednik, *A micro-level strain analysis of a high-strength dual-phase steel*. International Journal of Materials Research, 2011. vol. 102 (6): pp. 687-691.
10. I. De Diego-Calderón, M.J. Santofimia, J.M. Molina-Aldareguia, M.A. Monclús and I. Sabirov, *Deformation behavior of a high strength multiphase steel at macro- and micro-scales*. Materials Science and Engineering A, 2014. vol. 611: pp. 201-211.
11. S. Carabajar, C. Verdu and R. Fougères, *Damage mechanisms of a nickel alloyed sintered steel during tensile tests*. Materials Science and Engineering A, 1997. vol. 232 (1-2): pp. 80-87.
12. X. Deng, G. Piotrowski, N. Chawla and K.S. Narasimhan, *Fatigue crack growth behavior of hybrid and prealloyed sintered steels. Part II. Fatigue behavior*. Materials Science and Engineering A, 2008. vol. 491 (1-2): pp. 28-38.
13. X. Deng, G. Piotrowski, N. Chawla and K.S. Narasimhan, *Fatigue crack growth behavior of hybrid and prealloyed sintered steels. Part I. Microstructure characterization*. Materials Science and Engineering A, 2008. vol. 491 (1-2): pp. 19-27.
14. G. Straffellini, V. Fontanari, A. Hafez and M. Benedetti, *Tensile and fatigue behaviour of sinter hardened Fe-1.5Mo-2Cu- 0.6C steels*. Powder Metallurgy, 2009. vol. 52 (4): pp. 298-303.

15. H. Danninger, D. Spoljaric and B. Weiss, *microstructural features limiting the performance of P/M steels*. International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey), 1997. vol. 33 (4): pp. 43-53.
16. E. Dudrová and M. Kabátová, *Fractography of sintered iron and steels*. Powder Metallurgy Progress, 2008. vol. 8 (2): pp. 59-75.
17. M. Dlapka, H. Danninger, C. Gierl, B. Weiss, G. Khatibi and A. Betwar-Kotas. *Gigacycle fatigue of different low alloyed PM steels for sinter hardening*. in *Proceedings of the Euro International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Euro PM 2011*. 2011.
18. M.W. Wu, K.S. Hwang and H.S. Huang, *In-Situ observations on the fracture mechanism of diffusion-alloyed Ni-containing powder metal steels and a proposed method for tensile strength improvement*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2007. vol. 38 A (7): pp. 1598-1607.
19. M.W. Wu, L.C. Tsao and S.Y. Chang, *The influences of chromium addition and quenching treatment on the mechanical properties and fracture behaviors of diffusion-alloyed powder metal steels*. Materials Science and Engineering A, 2013. vol. 565: pp. 196-202.
20. K.P. Mingard and B. Roebuck, *Mapping complex microstructures in powder metallurgy steels*. Powder Metallurgy, 2010. vol. 53 (3): pp. 191-200.
21. D. Bernard, D. Gendron, J.M. Heintz, S. Bordère and J. Etourneau, *First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography*. Acta Materialia, 2005. vol. 53 (1): pp. 121-128.
22. A. Vagnon, O. Lame, D. Bouvard, M. Di Michiel, D. Bellet and G. Kapelski, *Deformation of steel powder compacts during sintering: Correlation between macroscopic measurement and in situ microtomography analysis*. Acta Materialia, 2006. vol. 54 (2): pp. 513-522.
23. N. Chawla, X. Deng, M. Marrucci and K. Narasimhan, *Effect of Density on the Microstructure and Mechanical Behavior of Powder Metallurgy Fe-Mo-Ni Steels*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2003. vol. 6: pp. 7-257.
24. N. Chawla, J.J. Williams, X. Deng, C. McClimon, L. Hunter and S.H. Lau, *Three-dimensional characterization and modeling of porosity in PM steels*. International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey), 2009. vol. 45 (2): pp. 19-27.
25. K.M. Vedula and R.W. Heckel, *Structural-property relations for the tensile behavior of single phase ductile sintered materials*. Modern Developments in Powder Metallurgy, 1981. vol. 12: pp. 759-777.
26. D. Chasoglou, E. Hryha and L. Nyborg, *Effect of sintering atmosphere on the transformation of surface oxides during the sintering of chromium alloyed steel*. Powder Metallurgy Progress, 2009. vol. 9 (3): pp. 141-147.
27. J.M. Torralba, L. Esteban, E. Bernardo and M. Campos, *Understanding the contribution of microstructure on fracture behavior of sintered steels*. Powder Metallurgy- Accepted, 2014.



Propiedades de aceros con adiciones de aleación maestra

- 7.1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ACEROS MODIFICADOS: DENSIDAD Y VARIACIÓN DIMENSIONAL 199
- 7.2. MICROESTRUCTURA DE LOS ACEROS MODIFICADOS..... 204
- 7.3. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ACEROS MODIFICADOS 209
- 7.4. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA 216
- 7.5. EFECTO DEL *SINTER-HARDENING* EN LAS PROPIEDADES DE LOS ACEROS MODIFICADOS. 220
 - 7.5.1. Aspectos microestructurales..... 221
 - 7.5.2. Variación dimensional 223
 - 7.5.3. Propiedades mecánicas..... 224
- 7.6. COMPARACIÓN CON LAS PROPIEDADES DE ACEROS COMERCIALES 225
- 7.7. CONCLUSIONES PARCIALES 227
- REFERENCIAS 230

Capítulo 7

Una vez diseñada la aleación maestra formadora de fase líquida y entendido el efecto que produce su adición en el comportamiento dimensional y el desarrollo microestructural de aceros sinterizados, se han procesado aceros en condiciones semi-industriales para evaluar las propiedades del producto sinterizado final.

Se han seleccionado diversas composiciones en las que se varía el contenido en aleación maestra (entre 1-4 wt.%), el contenido en carbono (entre 0.25-0.70 wt.%) y el tamaño de partícula de la aleación maestra (entre $d_{90} \sim 20$ y $d_{90} \sim 75$ μm). El principal objetivo del estudio reside en determinar la influencia de estos tres factores en las propiedades físicas y mecánicas de los aceros.

Con el fin de optimizar el número de experimentos, se plantea un plan experimental basado en un diseño estadístico de experimentos (DOE, *Design of Experiments*, véase Capítulo 3). Dicho plan se ajusta a un diseño factorial fraccionado a tres niveles en el que las variables independientes son el contenido en aleación maestra, el contenido en carbono y el tamaño de partícula de la aleación maestra. Con este diseño es posible reducir considerablemente el número de experimentos y obtener los efectos principales de las variables independientes sobre las dependientes, en este caso son las propiedades.

Como resultado del diseño factorial fraccionado aplicado, se obtienen las diferentes composiciones recogidas en la Tabla VII-1. Las composiciones se han clasificado en función del componente mayoritario, polvo base Fe o polvo base Fe-1.8Cr, y se han numerado del 1 al 9, indicando niveles crecientes de aleación. De esta manera, el acero 1 presenta el menor contenido en elementos de aleación (1 wt.% MA y 0.25 wt.% C) mientras que el acero 9 presenta el mayor nivel de aleación (4 wt.% MA y 0.70 wt.% C). Además, en función del contenido en aleación maestra, cada familia de aceros se divide en tres sub-grupos: grupo-1% MA, grupo-2% MA y grupo-4% MA, con el fin de facilitar la discusión de los resultados.

Tabla VII-1. Composiciones de los aceros modificados con aleaciones maestras

Composiciones base Fe									
	Grupo-1% MA			Grupo-2% MA			Grupo-4% MA		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
wt.% MA	1%			2%			4%		
wt.% C	0.25	0.47	0.70	0.25	0.47	0.70	0.25	0.47	0.70
d ₉₀ de la MA, μm	75	75	20	45	45	75	20	20	45

Composiciones base Fe-1.8Cr									
	Grupo-1% MA			Grupo-2% MA			Grupo-4% MA		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
wt.% MA	1%			2%			4%		
wt.% %C	0.25	0.47	0.70	0.25	0.47	0.70	0.25	0.47	0.70
d ₉₀ de la MA, μm	45	20	45	20	75	20	75	45	75

7.1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ACEROS MODIFICADOS: DENSIDAD Y VARIACIÓN DIMENSIONAL

En primer lugar, se evalúa el efecto de cada uno de los factores en la densidad de los aceros Fe y FeCr modificados con las aleaciones MA1 y MA4 en las proporciones indicadas en la Tabla VII-1. Los valores de densidad obtenidos para los compactos en verde (ρ_v) y sinterizados (ρ_s) de dichas composiciones se muestran en la Tabla VII-2, para los aceros con MA1, y en la Tabla VII-3, para los que contienen MA4.

Tabla VII-2. Valores de densidad de los aceros con MA1 en verde y sinterizados.

Sinterización: 1120 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂, $v_{\text{enfriamiento}} \sim 0.8^\circ \text{C/s}$

	Grupo Fe-1% MA			Grupo Fe -2% MA			Grupo Fe -4% MA		
Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ρ_v -600MPa	7.18	7.11	7.11	7.14	7.15	7.12	7.18	7.16	7.12
ρ_s -1120 °C	7.07	7.07	7.06	7.03	6.99	7.04	6.94	6.94	7.06
	Grupo FeCr-1% MA			Grupo FeCr -2% MA			Grupo FeCr -4% MA		
ρ_v -600MPa	6.99	6.97	6.95	7.01	6.98	6.97	7.03	6.99	6.93
ρ_s -1120 °C	6.94	6.97	6.94	6.94	6.91	6.92	6.83	6.83	6.87

Tabla VII-3. Valores de densidad de los aceros con MA4 en verde y sinterizados.

Sinterización: 1250 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂, $v_{\text{enfriamiento}} \sim 0.8^\circ \text{C/s}$

	Grupo Fe-1% MA			Grupo Fe -2% MA			Grupo Fe -4% MA		
Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ρ_v -600MPa	7.11	7.10	7.05	7.10	7.08	7.06	7.06	7.06	7.04
ρ_s -1250 °C	7.14	7.13	7.11	7.13	7.18	7.16	7.14	7.17	7.11
	Grupo FeCr-1% MA			Grupo FeCr-2% MA			Grupo FeCr-4% MA		
ρ_v -600MPa	6.97	6.95	6.95	6.96	6.93	6.94	6.94	6.89	6.85
ρ_s -1250 °C	7.05	6.96	7.00	7.09	7.04	7.04	7.05	7.01	6.95

Al analizar las composiciones base Fe de las dos familias de aceros, se observan valores de densidad en verde ligeramente superiores para los compactos aleados con MA1 en comparación con las composiciones con MA4, lo que sugiere que la adición de MA4 disminuye aunque de manera muy leve la compresibilidad del polvo base. Este mismo comportamiento se observa en el caso de las composiciones FeCr, a las cuales hay que además sumar la menor compresibilidad de estos polvos base prealeados. En consecuencia, los valores de densidad en verde son inferiores para todas las composiciones FeCr. En las

dos familias de aceros, altos niveles de aleación (grupo-4%, aceros del 7 al 9) en composiciones FeCr dan lugar a los menores valores de densidad en verde, y de manera más acusada, en presencia de MA4.

Tras la sinterización, se registran valores de densidad por encima de 7.0 g/cm^3 para todas las composiciones base Fe estudiadas, y ligeramente inferiores para las base FeCr, por encima de 6.9 g/cm^3 . Se observan, en general, mayores densidades en la familia de los aceros MA4 sinterizados, y en concreto, en las composiciones base Fe, que alcanzan valores de $\sim 7.1\text{-}7.2 \text{ g/cm}^3$, frente los valores de $7.0\text{-}7.1 \text{ g/cm}^3$ de los aceros Fe-C-MA1 sinterizados. Un aumento en la temperatura de sinterización de los aceros con MA4 y las propiedades de este líquido justifican los mayores niveles de densidad.

La adición de 4wt.% de MA1 provoca el descenso más acusado de la densidad del sinterizado, en especial, con bajos contenidos de carbono (acero Fe7 y FeCr7). En general, de todas las composiciones evaluadas, altos contenidos en carbono y bajos volúmenes de fase líquida (grupo-1% y 2%) favorecen los mayores niveles de densidad.

Además de la densidad, se analiza el nivel de densificación alcanzado en cada acero. Como se recoge en el *Capítulo 5*, cada una de las fases líquidas presenta una condición de solubilidad muy diferente y da lugar a diferentes magnitudes de dilatación-contracción durante la sinterización, que directamente condicionan el grado de densificación que es posible alcanzar, y con ello, la densidad final.

En la Figura VII-1 se representan los valores obtenidos para todas las composiciones base Fe y base FeCr, calculados a partir de la expresión (7.1.) Valores positivos de densificación están relacionados con un aumento de la densidad tras la sinterización, y por tanto, son indicativos de la existencia de densificación, mientras que valores negativos dan muestra de la ausencia de densificación en el acero sinterizado.

$$Dens. = \frac{\rho_s - \rho_v}{\rho_{teórica} - \rho_v} \quad (7.1)$$

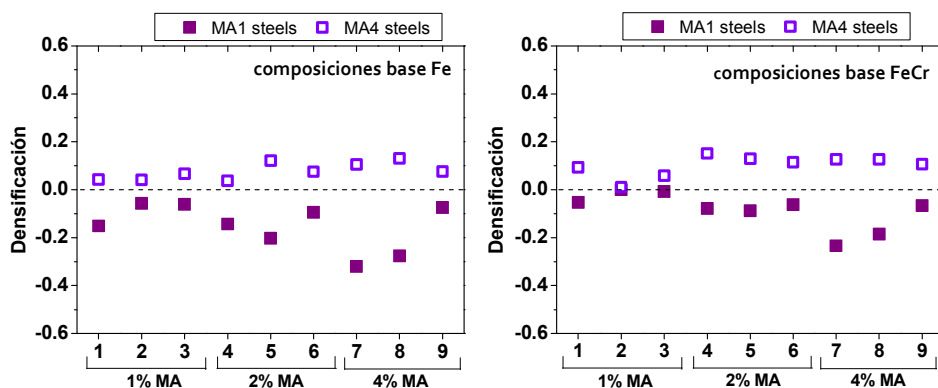


Figura VII-1. Nivel de densificación alcanzado tras la sinterización en aceros aleados con MA1 y MA4:
composiciones base Fe (izqda.) y composiciones base FeCr (dcha.)

En ambas familias de aceros (base Fe y FeCr), se observan dos tendencias claramente diferenciadas en función del sistema de aleación utilizado. En los aceros con MA4, se registran valores positivos de densificación para todas las composiciones, mientras que en los aceros modificados con MA1 la densificación es nula o muy limitada (valores negativos). La mayor temperatura de sinterización de los aceros MA4 favorece, en parte, mayores niveles de densificación, pues los procesos de difusión están más activados a altas temperaturas.

Pero, las características de cada una de las fases líquidas también contribuyen a cada uno de estos efectos. Como se indicó en el *Capítulo 5*, el balance entre la magnitud de hinchamiento por formación de fase líquida y su compensación (contracción) durante el tramo isoterma es el principal mecanismo de control de la densificación de estos aceros. Las condiciones más favorables para la densificación se dan en presencia de una fase líquida de alto poder disolutivo como la MA4, puesto que el hinchamiento por formación de fase líquida es muy reducido y la activación durante el tramo isoterma mayor.

Por el contrario, una fase líquida como la MA1 de largo alcance provoca un hinchamiento puntual más pronunciado y difícil de compensar, que impide la intensa densificación. Es interesante señalar que el comportamiento detectado en este amplio espectro de aceros sinterizados en condiciones estándar confirma los resultados obtenidos en el estudio previo de dilatometría.

Además, se observa que cada uno de los dos efectos, bien densificación en el caso de aceros con MA4 o falta de densificación los aceros con MA1, se acentúan a medida que aumenta en contenido en aleación maestra. Este efecto se aprecia de manera más pronunciada en el caso de los aceros con MA1, en los que la presencia de 4 wt.% de aleación maestra (aceros Fe7-Fe9) conduce a una notable falta de densificación. La presencia de altos contenidos de carbono (0.7 wt.%) es esencial para contrarrestar este efecto, véase los aceros Fe3, Fe6 y Fe9.

En el caso de los aceros con MA4, el cambio en la densificación con el aumento del volumen de fase líquida o de carbono es menos pronunciado. Por otro lado, en las composiciones base FeCr, se observa la misma tendencia en la densificación y el mismo efecto de los diferentes factores. Sin embargo, los valores de densificación son ligeramente superiores en las dos familias de aceros (tanto en los aleados con MA1 como con MA4). Esta mejora en la densificación también se detectó en el estudio del *Capítulo 5*, como consecuencia de una modificación favorable del balance dilatación-contracción en presencia de ambas fases líquidas.

Ligado al grado de densificación se encuentra el control de estabilidad dimensional de los aceros. La Figura VII-2 muestra la variación dimensional de los aceros base Fe y FeCr aleados con MA1 y MA4. De nuevo, se aprecian dos tendencias totalmente opuestas en cada familia de aceros. En los aceros con MA1, se observa una clara tendencia a la dilatación tras la sinterización (variaciones dimensionales positivas), que justifica la falta o limitada densificación comentada anteriormente y que además se agrava con mayores contenidos de aleación maestra (grupo-4%).

Este comportamiento contrasta con la elevada contracción y densificación alcanzada en los aceros MA4. Mayores volúmenes de fase líquida intensifican la tendencia dimensional de cada acero. Este hecho es significativamente acusado en el caso de los aceros con MA1, en los que un aumento del volumen de fase líquida conlleva un aumento del hinchamiento local y en consecuencia un incremento pronunciado de la variación dimensional final. En cambio, mayores volúmenes de MA4 provocan grados de contracción más acusados.

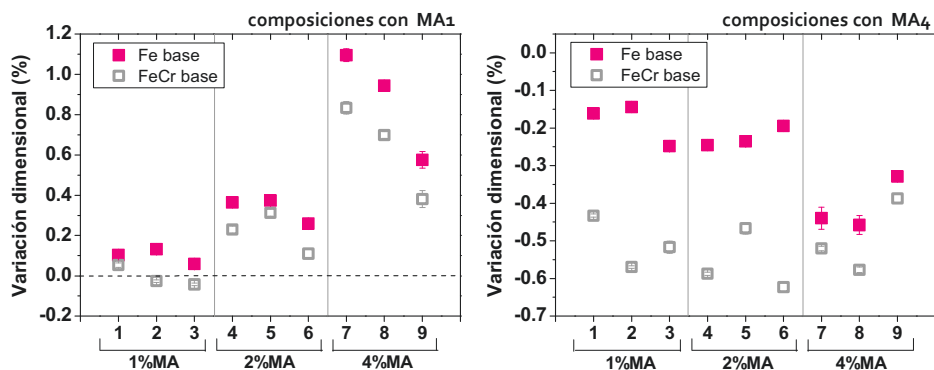


Figura VII-2. Variación dimensional en los aceros base Fe y base FeCr aleados con MA1 (izqda.) y MA4 (drcha.)

De la Figura VII-2, se observa cómo un aumento en el contenido de carbono resulta claramente ventajoso para disminuir el cambio dimensional de aceros con MA1 y favorecer su densificación. Un mayor contenido en agente reductor (carbono) facilita la reducción de los óxidos, lo que favorece la propagación y distribución del de la fase líquida MA1 con menores ángulos de contacto y una activación más intensa de los mecanismos de sinterización. Todo ello contribuye a una mejor densificación y respuesta dimensional. En presencia de la aleación maestra de alto poder disolutivo (MA4), el efecto el carbono no es tan evidente, y es esperable que su efecto sea menor, puesto que la capacidad de distribución de esta fase líquida es más limitada. Sin embargo, en este caso, los cambios observados en el comportamiento dimensional para cada nivel de aleación parecen estar más influenciados por el tamaño de partícula de aleación maestra utilizado. Así, en los aceros modificados con aleaciones maestras MA4 de menor tamaño ($d_{90} \sim 20$) como es el caso de Fe3 o Fe7 y Fe8 o FeCr2, FeCr4 y FeCr6 se observan los mayores niveles de contracción.

De todas las composiciones analizadas, la combinación de bajos contenidos en aleación maestra (< 2wt.%) y altos contenidos en carbono (> 0.47 wt.%) dan lugar a la respuesta dimensional más ventajosa, tanto con polvos base Fe como base FeCr. En este sentido, son destacables los aceros 2 y 3 modificados con MA1, con los que es posible obtener aceros con una respuesta dimensional muy próxima a cero.

7.2. MICROESTRUCTURA DE LOS ACEROS MODIFICADOS

Con la modificación de la composición a través del contenido en aleación maestra, carbono añadido o el polvo base se obtiene un buen número de microestructuras (véase: Figura VII-3 y Figura VII-5), en las que las fases presentes, su distribución y su proporción dependen del nivel de aleación y de las características de la fase líquida formada.

Las microestructuras más representativas de las composiciones base Fe con MA1 y MA4 se presentan en la Figura VII-3. Al compararlas, llama la atención el diferente grado de homogenización alcanzado en cada familia de aceros, que se produce como consecuencia del diferente carácter disolutivo de las fases líquidas.

En el caso de los aceros Fe-C-MA1 (Figura VII-3, izqda.), se distinguen microestructuras ferrítico-perlíticas, en las que la proporción de perlita aumenta a medida que se incrementa la cantidad de carbono. Dado que la fase líquida MA1 actúa como un eficiente vehículo de transporte de los elementos de aleación, se observan microestructuras con un alto grado de homogeneidad, donde los elementos de aleación se encuentran uniformemente distribuidos. Un aumento de la cantidad de aleación maestra en el acero favorece además la formación de una perlita más fina, como puede observarse en el acero Fe9 (el de mayor nivel de aleación). En este acero, además, se distinguen pequeñas “piscinas” de líquido libre, localizado en bordes de grano y de partícula o rellenando pequeños poros.

Las microestructuras de los aceros con MA4 son, por el contrario, más heterogéneas (Figura VII-3, drcha.). La formación de una u otras fases depende del contenido local en elementos de aleación. Así, se distingue una matriz ferrítico-perlítica, con áreas tanto de perlita fina como de perlita gruesa, cuyo contenido en perlita aumenta con el contenido en carbono añadido. Además, en aquellas zonas en las que la concentración de elementos de aleación es especialmente elevada, esto es, en zonas próximas a los poros secundarios donde se encontraban las partículas originales de aleación maestra, se aprecian extensas áreas de martensita-bainita y austenita retenida. Estas áreas se distinguen para toda la gama de composiciones con MA4, de las menos a las más aleadas, pero son más numerosas a medida que se incrementa el contenido en aleación maestra, como se aprecia en el acero Fe9.

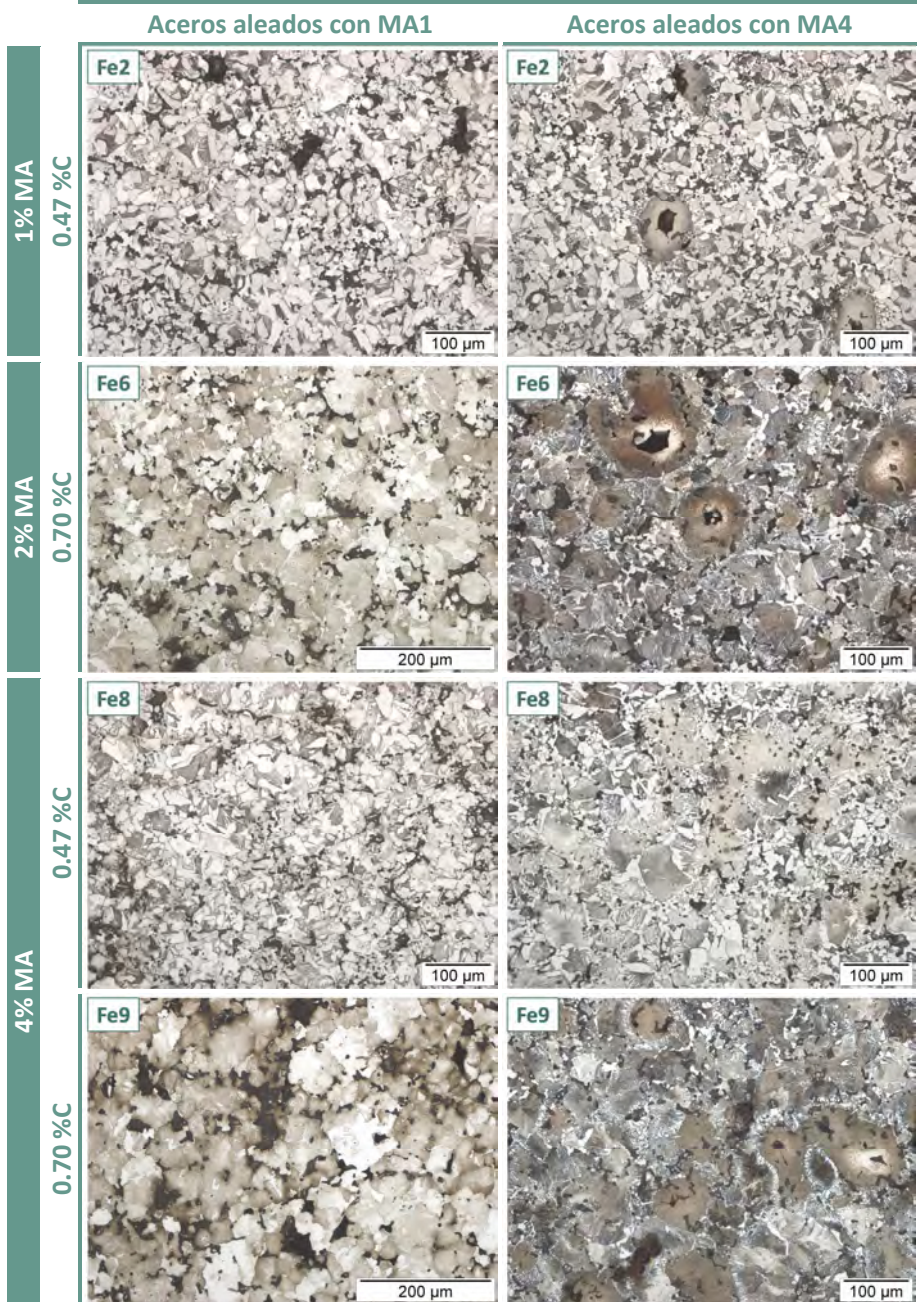


Figura VII-3. Microestructuras representativas de los aceros sinterizados Fe2, Fe6, Fe8 y Fe9 correspondientes a las composiciones: (izqda.) Fe-C-MA1, sinterización: 1120 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂, y (drcha.) Fe-C-MA4, sinterización: 1250 °C- 30min en 95%N₂- 5%H₂

Por otro lado, estas microestructuras reflejan el efecto del tamaño de partícula de la aleación maestra en la porosidad secundaria. Así, el uso de polvos gruesos de aleación maestra $d_{90} \sim 75 \mu\text{m}$, como en el acero Fe2 o Fe6, tiene como repercusión la formación de una porosidad secundaria de mayor tamaño que puede comprometer la respuesta mecánica de dichos aceros.

Las microestructuras más representativas de las composiciones FeCr aleadas se presentan en la Figura VII-5. En general se observan microestructuras con una mayor variedad de microconstituyentes, especialmente de no equilibrio, como consecuencia de la mayor templabilidad de los aceros en comparación con los obtenidos con polvo base Fe.

En base a las curvas CCT de la Figura VII-4 [1], con la adición de 2 wt.% Cu a una composición FeCr+0.5 wt% C, es posible favorecer la formación de bainita y martensita a menores velocidades, prácticamente a las velocidades de enfriamiento convencionales, $\sim 0.8^\circ \text{C/s}$. De la misma manera, está recogido en la literatura que con adiciones de 2wt.%Ni es posible aumentar la templabilidad de este acero con velocidades de enfriamiento estándares [2].

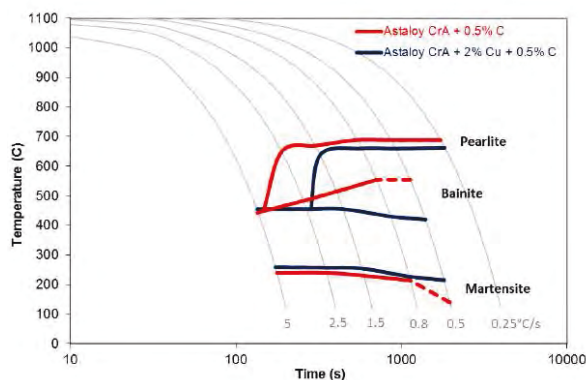


Figura VII-4. Curvas CCT del acero Astaloy CrA Fe-1.8Cr + 0.5%C y diferentes contenidos en Cu [1]

Al analizar los aceros FeCr-C-MA1 de la Figura VII-5 se observa, en efecto, la formación de microestructuras con una presencia predominante de estructuras bainíticas y martensíticas en composiciones con contenidos en aleación maestra superiores al 2% (aceros FeCr6, FeCr8 y FeCr9). Aceros con un menor nivel de aleación presentan microestructuras ferrítico-perlíticas, donde la proporción de cada fase depende del contenido en carbono y presencia de estructuras bainíticas para contenidos en carbono de 0.7 wt.%.

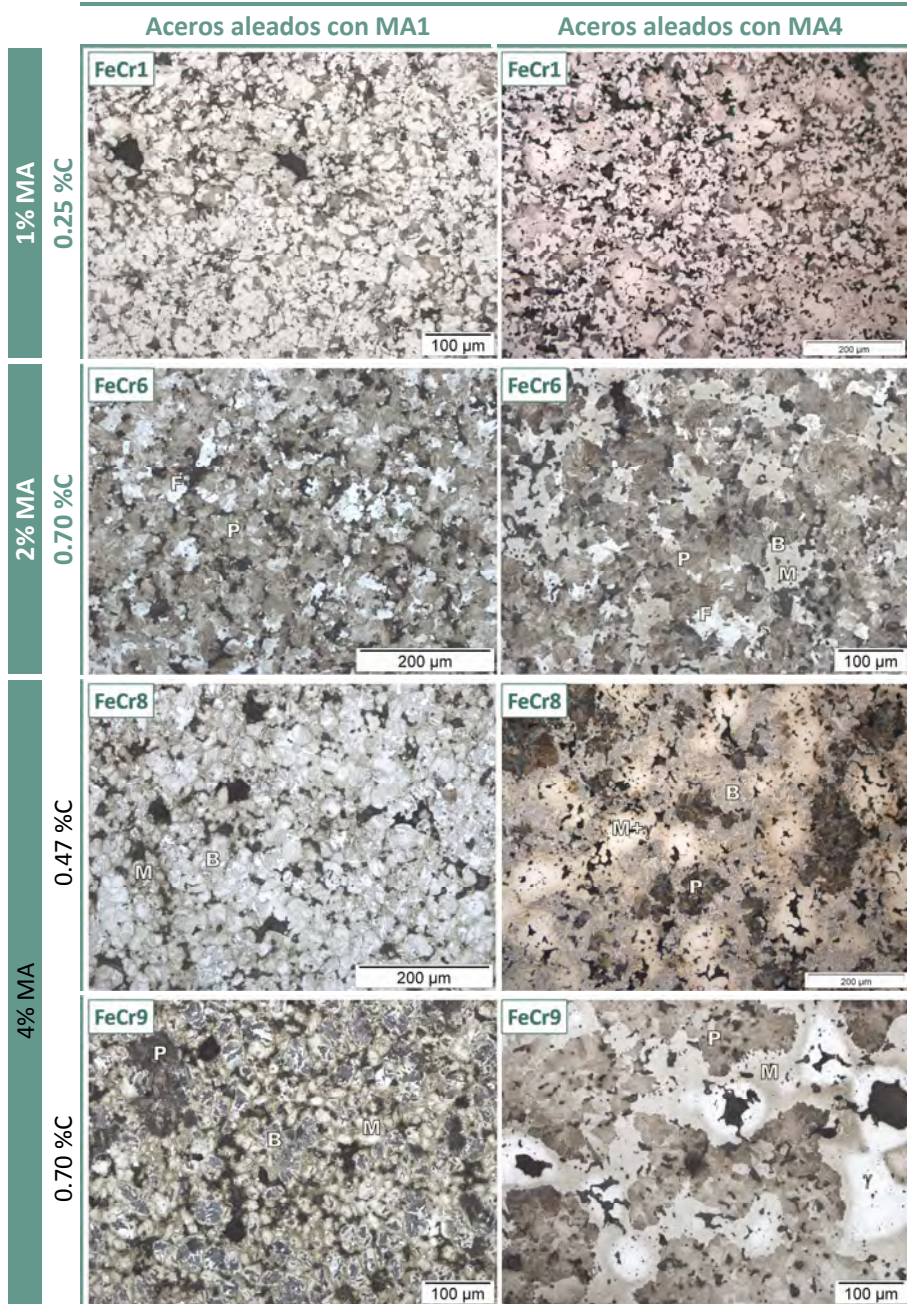


Figura VII-5. Microestructuras representativas de los aceros sinterizados FeCr1, FeCr6, FeCr8 y FeCr9 correspondientes a las composiciones: (izqda.) FeCr-C-MA1, sinterización: 1120 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂, y (drcha.) FeCr-C-MA4, sinterización: 1250 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂

Destaca el acero FeCr6, que presenta una microestructura muy homogénea, preferentemente perlítica con áreas bainíticas, y que contrasta con el alto grado de heterogeneidad de las composiciones con 4 wt.%MA (FeCr8 y FeCr9). En este último grupo de aceros, se observan estructuras perlíticas y/o bainíticas en el interior de las partículas de polvo base, mientras que la formación de martensita ocurre fundamentalmente en borde de grano, pues son las zonas donde la concentración de elementos de aleación es más alta como consecuencia de la excelente capacidad de distribución de la fase líquida MA1.

Las microestructuras de los aceros FeCr-C-MA4 constan de diferentes combinaciones de ferrita y perlita con áreas localizadas de fases de no equilibrio, originadas por la alta concentración de elementos de aleación. La proporción de cada una de estas fases depende del nivel de aleación presente en el acero: mayores contenidos en carbono añadido favorecen la formación de mayor proporción de perlita. Mientras que mayores contenidos en aleación maestra propician la formación de áreas más extensas de martensita y austenita de retenida, y la formación de estructuras bainíticas alrededor de las mismas (ver evolución FeCr6 a FeCr9).

Tras el análisis de las propiedades físicas y microestructurales de estas familias de aceros, los resultados ponen de relieve la estrecha dependencia entre las características de la fase líquida creada y estos aspectos del acero sinterizado. Aunque muchas de estas características se han ido anticipando en el capítulo de diseño *Capítulo 4* y el *Capítulo 5* de estabilidad dimensional, es en este punto donde convergen todas estas informaciones, y donde es posible establecer algunas pautas para el diseño de *lean steels* con propiedades específicas a partir de aleaciones maestras.

Dado un sistema Fe-líquido en el que la fase líquida exhibe una adecuada mojabilidad, la relación de intersolubilidad entre las fases es la base del diseño de aceros para sinterización con fases líquidas transitorias. La fase líquida formada es soluble en el sólido y prácticamente se consume antes de llegar al tramo isoterma del proceso de sinterización, sin embargo, su carácter disolutivo condiciona los procesos de formación de la microestructura y densificación durante la sinterización. Así, sistemas caracterizados por una baja solubilidad de la fase sólida en la fase líquida (bajo poder disolutivo) están enfocados a promover altos grados de homogenización bajo condiciones de sinterización estándares y, con un adecuado ajuste de los elementos presentes, es posible obtener variaciones dimensionales cercanas a cero, aunque con un grado de

densificación limitado. En cambio, una modificación en la solubilidad hacia condiciones más disolutivas genera soluciones radicalmente diferentes, ya que promueven un aumento considerable de la templabilidad local y una elevada densificación. La Tabla VII-4 presenta los fenómenos aquí descritos de forma más esquemática.

Tabla VII-4. Relación entre las características de la fase líquida y las propiedades de los aceros sinterizados en presencia de las fases líquidas transitorias Cu-Ni-Si

	CONDICIÓN DE INTERSOLUBILIDAD ENTRE LAS FASES SÓLIDA Y LÍQUIDA	
	BAJA SOLUBILIDAD DEL SÓLIDO EN EL LÍQUIDO	ALTA SOLUBILIDAD DEL SÓLIDO EN EL LÍQUIDO
<i>Características de la fase líquida</i>		
Capacidad disolutiva	Baja	Alta
Mojabilidad	Excelente	Excelente, menor cinética
Capacidad de infiltración (distribución)	Excelente: distribución homogénea de los elementos de aleación	Limitada: concentración local de los elementos de aleación
<i>Características del acero sinterizado</i>		
Densificación	Grado de densificación limitado	Elevada densificación
Estabilidad dimensional	Tendencia a la dilatación, con posibilidad de diseñar variaciones próximas a cero	Altos niveles de contracción
Microestructura	Altos grados de homogeneidad	Altos grados de heterogeneidad: aumento de la templabilidad local

7.3. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ACEROS MODIFICADOS

Atendiendo a la importancia de los procesos de reducción/oxidación en los aceros sinterizados, se representa en primer lugar el contenido en oxígeno frente a la pérdida de carbono para todas las composiciones analizadas en la Figura VII-6. En todos los casos se observa cómo la reducción de los óxidos presentes lleva asociada una decarburización, puesto que dicha reducción se produce mayoritariamente a través de la reacción de reducción carbotérmica [3-5]. Globalmente, los aceros MA4 presentan los valores de oxígeno más reducidos y, por tanto, las pérdidas de carbono más acusadas, pues el empleo de una temperatura de sinterización elevada favorece una reducción más efectiva de los óxidos presentes.

En ambas familias de aceros, las composiciones FeCr registran mayores contenidos de oxígeno que las composiciones base Fe, debido al mayor nivel de oxígeno en este polvo base prealeado con un elemento de alta afinidad por el oxígeno. Es para estas composiciones, donde se observa el mayor beneficio al aplicar altas temperaturas de sinterización (ver aceros FeCr-C-MA4), ya que posibilita la reducción de los óxidos de mayor estabilidad [5-8]. Incluso en algunas composiciones, la reducción es casi completa, obteniéndose en ocasiones niveles de oxígeno similares a los aceros base Fe, pero con una pérdida de carbono considerablemente más elevada.

Además, tanto en los aceros con MA1 como con MA4, los mayores valores de oxígeno se observan en composiciones FeCr con altos contenidos de aleación maestra (4 wt.%) y bajos contenidos en carbono (0.25 wt.%), puesto que son los aceros con mayor contenido en elementos de alta afinidad por el oxígeno (Cr, Si), que es el caso del acero FeCr7. Por el contrario, los menores valores de oxígeno se dan para la combinación de 1 wt.% o 2 wt.% MA y 0.7 wt.% C, que es el caso de los aceros FeCr3 y FeCr6.

De todas maneras, es importante resaltar que en todos los casos los contenidos de oxígeno son reducidos y comparables a los obtenidos en aceros comerciales sinterizados [4].

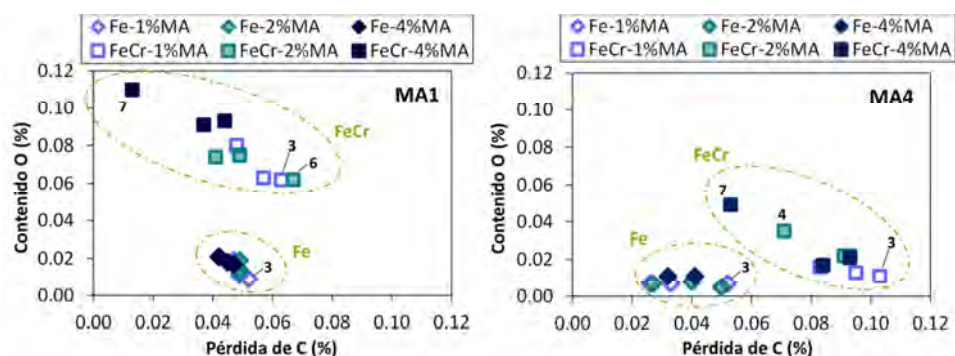


Figura VII-6. Contenido de oxígeno frente a la pérdida de carbono en los aceros aleados con MA1 (izqda.) y MA4 (drcha.)

Las propiedades mecánicas de las composiciones se recogen en la Tabla VII- 5 (aceros MA1) y Tabla VII-6 (aceros MA4). En ellos se especifican las propiedades analizadas durante los ensayos de tracción, Charpy y dureza. Con el fin de comparar y analizar los datos, se representan en la Figura VII-7 y la Figura VII-8.

Tabla VII- 5. Propiedades mecánicas de los aceros sinterizados base Fe y base FeCr modificados con MA1. Sinterización: 1120 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂, v_{enfriamiento} ~0.8 °C·s⁻¹

Aceros modificados con MA1								
Composición del acero				Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)	Energía de impacto (J)	Dureza (HV10)
Fe- 1%	Fe1	0.25%C	d ₉₀ ~75	232 ± 4	339 ± 4	6.9 ± 0.3	40 ± 1	95 ± 5
	Fe2	0.47%C	d ₉₀ ~75	266 ± 5	390 ± 9	4.8 ± 0.4	32 ± 1	116 ± 5
	Fe3	0.7%C	d ₉₀ ~20	309 ± 6	464 ± 7	3.0 ± 0.1	30 ± 6	146 ± 13
Fe- 2%	Fe4	0.25%C	d ₉₀ ~45	271 ± 10	363 ± 7	4.2 ± 0.2	29 ± 2	111 ± 9
	Fe5	0.47%C	d ₉₀ ~45	327 ± 6	445 ± 11	3.1 ± 0.2	29 ± 4	125 ± 10
	Fe6	0.7%C	d ₉₀ ~75	398 ± 8	562 ± 14	2.6 ± 0.1	24 ± 1	162 ± 13
Fe- 4%	Fe7*	0.25%C	d ₉₀ ~20	-	-	-	18 ± 1	138 ± 7
	Fe8	0.47%C	d ₉₀ ~20	410 ± 15	520 ± 8	1.5 ± 0.1	14 ± 1	165 ± 4
	Fe9	0.7%C	d ₉₀ ~45	488 ± 15	618 ± 6	1.5 ± 0.1	17 ± 1	179 ± 12
FeCr- 1%	FeCr1	0.25%C	d ₉₀ ~45	280 ± 2	390 ± 9	2.5 ± 0.2	28 ± 3	122 ± 8
	FeCr2	0.47%C	d ₉₀ ~20	469 ± 13	622 ± 20	1.5 ± 0.1	22 ± 1	189 ± 19
	FeCr3	0.7%C	d ₉₀ ~45	561 ± 10	681 ± 12	0.9 ± 0.1	22 ± 1	214 ± 14
FeCr- 2%	FeCr4	0.25%C	d ₉₀ ~20	351 ± 16	539 ± 16	2.0 ± 0.1	20 ± 1	173 ± 17
	FeCr5	0.47%C	d ₉₀ ~75	500 ± 8	727 ± 14	1.3 ± 0.1	19 ± 1	207 ± 24
	FeCr6	0.7%C	d ₉₀ ~20	634 ± 8	726 ± 9	0.5 ± 0.1	16 ± 1	282 ± 36
FeCr- 4%	FeCr7	0.25%C	d ₉₀ ~75	463 ± 17	635 ± 8	1.3 ± 0.1	12 ± 1	197 ± 18
	FeCr8	0.47%C	d ₉₀ ~45	577 ± 35	637 ± 20	0.3 ± 0.1	7 ± 2	274 ± 26
	FeCr9	0.7%C	d ₉₀ ~75	-	481 ± 14	0.0	4 ± 1	360 ± 41

* El acero Fe7 presenta una excesiva curvatura tras la sinterización debido al alto volumen de fase líquida creada

Tabla VII-6. Propiedades mecánicas de los aceros sinterizados base Fe y base FeCr modificados con MA4. Sinterización: 1250 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂. V_{enfriamiento} ~0.8 °C·s⁻¹

Aceros modificados con MA4								
Composición del acero				Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)	Energía de impacto (J)	Dureza (HV10)
Fe- 1%	Fe1	0.25%C	d ₉₀ ~75	185 ± 1	312 ± 5	8.6 ± 0.6	44 ± 4	86 ± 2
	Fe2	0.47%C	d ₉₀ ~75	222 ± 1	374 ± 2	5.8 ± 0.3	36 ± 2	106 ± 3
	Fe3	0.7%C	d ₉₀ ~20	283 ± 11	474 ± 14	3.9 ± 0.2	34 ± 5	142 ± 4
Fe- 2%	Fe4	0.25%C	d ₉₀ ~45	205 ± 1	348 ± 3	5.9 ± 0.4	51 ± 2	104 ± 6
	Fe5	0.47%C	d ₉₀ ~45	239 ± 1	414 ± 3	4.5 ± 0.1	34 ± 1	121 ± 5
	Fe6	0.7%C	d ₉₀ ~75	278 ± 3	519 ± 2	3.8 ± 0.2	40 ± 8	149 ± 10
Fe- 4%	Fe7	0.25%C	d ₉₀ ~20	245 ± 9	377 ± 19	4.9 ± 0.4	42 ± 4	113 ± 7
	Fe8	0.47%C	d ₉₀ ~20	292 ± 7	476 ± 11	4.0 ± 0.2	36 ± 2	135 ± 12
	Fe9	0.7%C	d ₉₀ ~45	330 ± 14	624 ± 17	2.9 ± 0.1	31 ± 7	167 ± 7
FeCr- 1%	FeCr1	0.25%C	d ₉₀ ~45	244 ± 3	397 ± 8	5.3 ± 0.4	45 ± 2	108 ± 7
	FeCr2	0.47%C	d ₉₀ ~20	439 ± 8	669 ± 10	3.4 ± 0.2	35 ± 12	168 ± 7
	FeCr3	0.7%C	d ₉₀ ~45	500 ± 10	788 ± 9	3.0 ± 0.2	38 ± 2	190 ± 9
FeCr- 2%	FeCr4	0.25%C	d ₉₀ ~20	341 ± 6	542 ± 19	2.4 ± 0.3	41 ± 6	137 ± 9
	FeCr5	0.47%C	d ₉₀ ~75	440 ± 12	704 ± 23	2.7 ± 0.1	30 ± 5	185 ± 15
	FeCr6	0.7%C	d ₉₀ ~20	590 ± 14	884 ± 10	1.5 ± 0.0	27 ± 1	247 ± 26
FeCr- 4%	FeCr7	0.25%C	d ₉₀ ~75	370 ± 10	592 ± 21	2.2 ± 0.2	28 ± 1	149 ± 9
	FeCr8	0.47%C	d ₉₀ ~45	536 ± 3	939 ± 16	2.0 ± 0.1	30 ± 2	226 ± 13
	FeCr9	0.7%C	d ₉₀ ~75	523 ± 15	851 ± 29	0.0	29 ± 1	264 ± 28

La relación entre cada una de las propiedades examinadas se presenta en la Figura VII-7 (para los aceros con MA1) y la Figura VII-8 (con MA4). En cada gráfica se representan tres series de datos, que se corresponden con los tres niveles de aleación maestra utilizados: la serie 1% (MA) que comprende las composiciones 1-3, la serie 2% (MA), que comprende los aceros 4-6 y la serie 4% (MA), para los aceros 7-9. Cada una de estas series va precedida de la etiqueta *Fe*, para las composiciones base *Fe*, o de la etiqueta *FeCr* para las composiciones base *FeCr*.

En los aceros *Fe-C-MA1* (Figura VII-7) se observa una mejora de la resistencia a tracción con el aumento del nivel de aleación en el acero (acero *Fe1*→*Fe9*) lo que conlleva, a su vez, una pérdida de la capacidad de deformación. Esta mejora en la resistencia está en consonancia con las diferencias microestructurales comentadas con anterioridad ya que, bien el aumento del contenido en perlita, o el afino de la distancia interlaminar de la misma, justifican este mejor comportamiento. A la vista de los resultados, el mejor balance entre resistencia y deformación se registra para los aceros con bajos contenidos en MA y contenidos en carbono superiores a 0.47 wt.%. En especial destaca el acero *Fe6*, con una resistencia de 560 MPa y un alargamiento de 2.6%. Ha de tenerse en cuenta que, aunque contenidos en aleación maestra de 4 wt.% inducen un aumento de resistencia (ver aceros *Fe8-Fe9*), la estabilidad dimensional se encuentra notablemente comprometida a diferencia de los aceros *Fe3*, *Fe5* y *Fe6*, que presentan la opción más ventajosa entre comportamiento dimensional y mecánico. Asimismo, la dureza de estos aceros sufre un aumento a medida que se incrementa el contenido en elementos de aleación, lo cual prueba la eficiente incorporación en solución sólida de los elementos a la red de *Fe*. Este endurecimiento lleva asociado una reducción sustancial de la energía de impacto absorbida por estos aceros. El acero *Fe6* presenta también elevados valores de energía de impacto, 24 J.

En los aceros base *FeCr*, el aumento en los valores de resistencia y dureza es más pronunciada, de la misma forma que lo es la pérdida de tenacidad de estos materiales. Sin embargo, esta tendencia se observa únicamente hasta contenidos en aleación maestra del 2 wt.%, ya que en las composiciones *FeCr7-FeCr9* prácticamente no aportan ninguna mejora adicional (o muy limitada). En particular, los aceros *FeCr8* y *FeCr9* presentan valores de dureza muy elevados, y una pérdida acusada de resistencia y ductilidad. Los aceros *FeCr3*, *FeCr5* y *FeCr6* son posiblemente las aleaciones más interesantes, con una resistencia entre

680-730 MPa, deformación del 0.5-1.3% y valores de energía de impacto de 16-22J.

De la evaluación microestructural (de la Figura VII-5) se desprende que la formación de microestructuras con un alto grado de homogeneidad (FeCr₃, FeCr₅ o FeCr₆), son las que favorecen la mayor mejora en las propiedades. Por otro lado, en aquellos aceros con microestructuras de elevada templabilidad, como las de FeCr₈ o FeCr₉, compuestas por estructuras bainíticas y martensíticas, pero con una distribución más heterogénea de las mismas, se registra el mayor descenso de ductilidad. En estos aceros, la presencia de martensita en los bordes de grano parece ser la principal causa de dicha fragilidad.

Aceros aleados con MA1

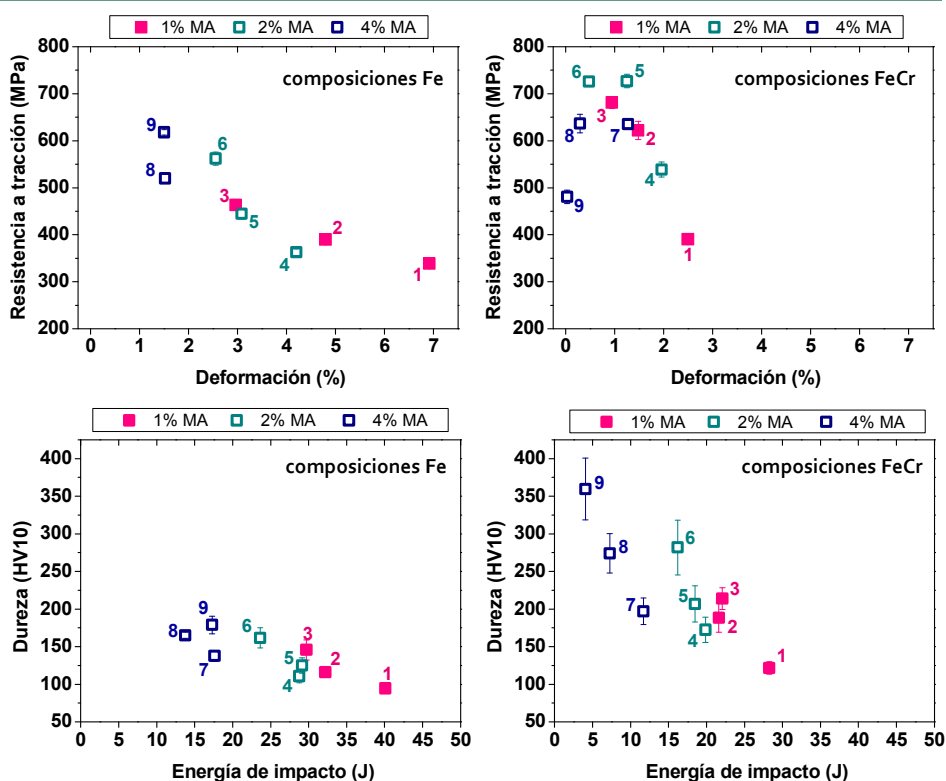


Figura VII-7. Propiedades mecánicas de los aceros sinterizados base Fe y base FeCr modificados con MA1. Sinterización: 1120 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂

De la misma manera se han analizado las propiedades de los aceros MA4, representadas en la Figura VII-8. En ellas se observa una evolución de las propiedades muy similar a la comentada con MA1, pero con una importante diferencia: una mejora sustancial de los valores de deformación y energía de impacto. Estas propiedades están directamente influenciadas por la densidad y las características de la porosidad del acero. En estos aceros, la alta temperatura de sinterización favorece elevados grados de densificación, redondeamiento de la porosidad y una reducción más completa de los óxidos presentes. En definitiva, contribuye a la mejora de la ductilidad.

Mayores niveles de aleación provocan un aumento considerable de la resistencia y dureza en ambas composiciones. En las dos familias, las composiciones con contenidos en aleación maestra por encima del 2 wt.% y contenidos en carbono superiores a 0.47 wt.% presentan la mejor respuesta mecánica. Así las composiciones Fe3, Fe6 y Fe8 registran una resistencia en el rango 470-520 MPa, una deformación de ~4%, dureza ~140HV10 y una energía de impacto 34-40 J. Mientras que en el caso de las composiciones base FeCr, los aceros FeCr3, FeCr6 y FeCr8 presentan mayores valores de resistencia 788-884 MPa y dureza 185-226 HV10, así como menores valores de deformación, 2-3%, y energía de impacto 27-38J.

La mejora introducida en los aceros FeCr3 y FeCr6 con respecto a los aceros con un menor nivel de aleación radica en el aumento de la proporción de perlita (en detrimento de la ferrita) y el aumento de la templabilidad local. Este aumento es especialmente elevado en el caso del acero FeCr8, donde la existencia de extensas áreas de bainita y martensita es beneficiosa. Sin embargo, la disminución del contenido en bainita y la formación de amplias zonas martensíticas en el acero FeCr9 incrementan la dureza del acero, pero disminuyen su capacidad de deformación.

Aceros aleados con MA4

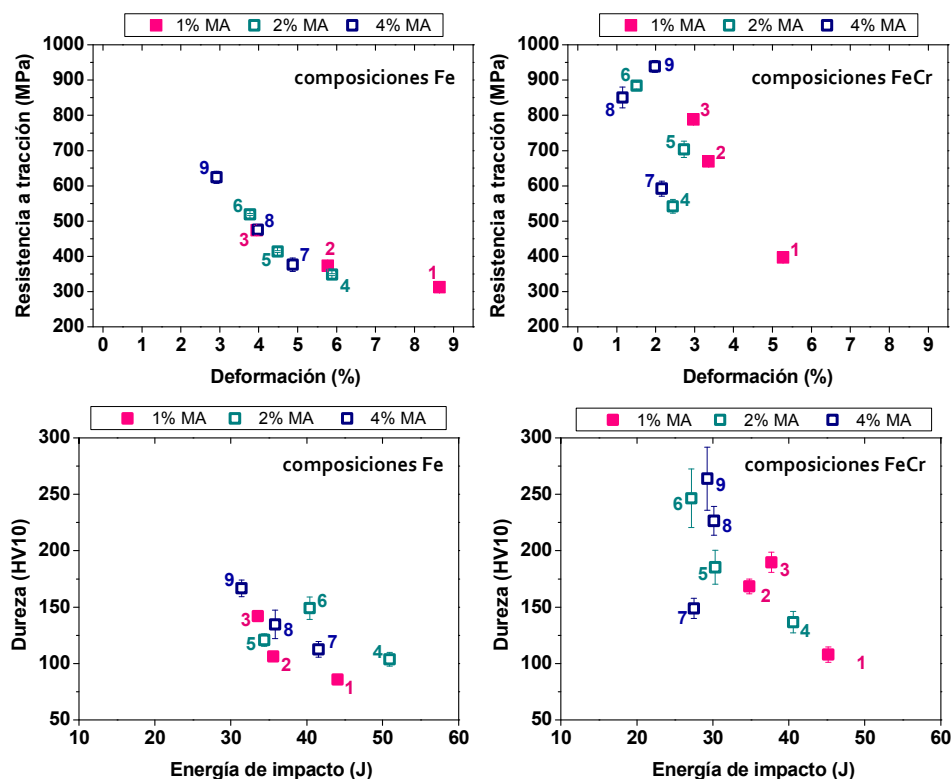


Figura VII-8. Propiedades mecánicas de los aceros sinterizados base Fe y base FeCr modificados con MA4. Sinterización: 1250 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂

7.4. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA

De forma complementaria al análisis de las propiedades mecánicas, las superficies de fractura permiten además identificar los micromecanismos de fractura responsables del fallo en cada acero en función de la microestructura y de las condiciones de sinterización utilizadas (temperatura, atmósfera, etc.) [9-12]. En la Figura VII-9 se muestran algunas de las superficies de fractura más representativas de los aceros sinterizados con MA1 y en la Figura VII-10 las correspondientes a los aceros aleados con MA4.

En aquellas composiciones con microestructuras mayoritariamente ferrítico-perlíticas, es decir, en las composiciones base Fe (acero Fe9 de Figura VII-9 y la Figura VII-10), la fractura dúctil por coalescencia de microvacíos y el clivaje transgranular (fractura frágil) son los principales micromecanismos de fractura.

La extensión y el nivel de deformación de las áreas de microvacíos dan una idea de la fortaleza de los contactos entre partículas generados durante la sinterización. Así, en los aceros con MA4, las áreas de contactos son más extensas y además presentan una mayor deformación plástica local, lo cual se corresponde con los mayores valores de resistencia y ductilidad registrados en estos aceros, sinterizados a 1250 °C. En general, los microvacíos presentan una morfología alargada, característica del fallo dúctil en perlita; mientras que las facetas de clivaje se generan como consecuencia del fallo en la perlita a través de la cementita o, en el caso de los aceros con MA4, también está asociada al fallo en la martensita. Como se observa en la Figura VII-10, estas facetas se encuentran en áreas próximas a los poros secundarios.

En los aceros base FeCr, los micromecanismos que gobiernan la fractura varían notablemente de unas composiciones a otras, y lo hacen en consonancia con las diferencias microestructurales encontradas. En el caso de los aceros aleados con bajos contenidos de MA1, y que presentan estructuras bainíticas y/o perlíticas, se observan áreas de fractura dúctil por coalescencia de microvacíos en combinación con áreas de clivaje. En general, los microvacíos de menor profundidad y más equiaxiales están relacionados con el fallo en intercaras bainita-bainita frente a los más alargados, asociados a la fractura de la perlita. Además, hay que destacar la presencia de partículas de óxido (inclusiones) en el interior de algunas de dichas microcavidades, ricas en los elementos de aleación de mayor afinidad por el oxígeno, en Cr y Si, y que sin duda dificultan la correcta formación de los cuellos de sinterización.

En trabajos realizados con aceros prealeados Fe-Cr-Mo o Fe-Mn-Cr [13-18], se han reportado inclusiones de óxido ricos en Cr, Mn y Si de alta estabilidad térmica bajo condiciones de sinterización muy similares, y formados como consecuencia la creación de un *microclima* en el interior de los cuellos de sinterización (donde quedan embebidos a medida que progresa la sinterización) y que dificulta la reducción de los mismos. Como consecuencia se produce un deterioro notable de la ductilidad del acero.

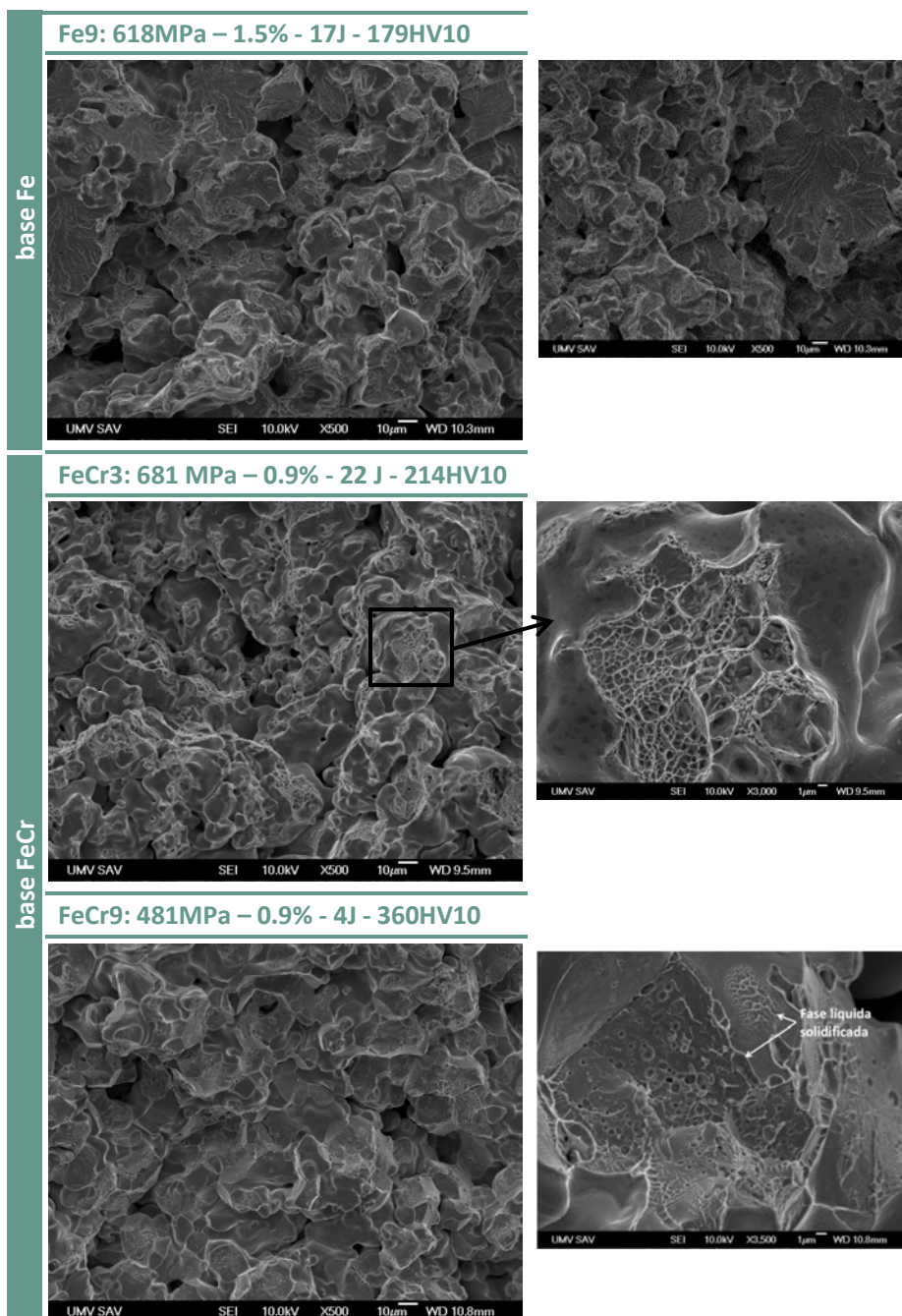


Figura VII-9. Superficies de fractura de aceros aleados con MA1 (de arriba a abajo): Fe9 (Fe-0.7%C-4%MA), FeCr3 (FeCr-0.7%C-1%MA) y FeCr9 (Fe-0.7%C-4%MA). Sinterización: 1120 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂

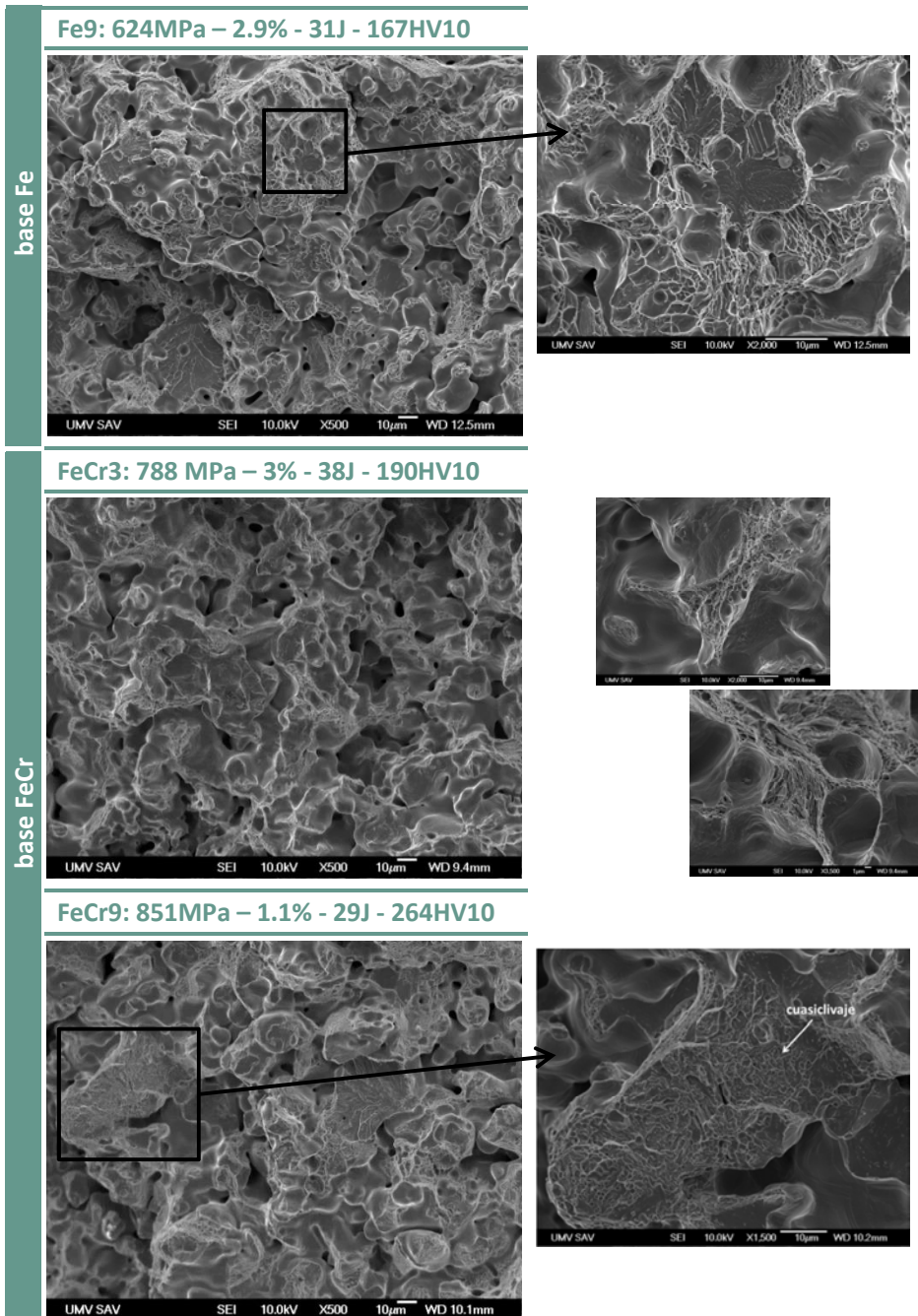


Figura VII-10. Superficies de fractura de aceros aleados con MA4 (de arriba a abajo): Fe9 (Fe-0.7%C-4%MA), FeCr3 (FeCr-0.7%C-1%MA) y FeCr9 (Fe-0.7%C-4%MA). Sinterización: 1250 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂

En composiciones FeCr con altos contenidos de aleación maestra (aceros FeCr7-FeCr9), se observa un cambio drástico en los micromecanismos de fractura, ya que sólo se observan evidencias de fractura frágil, y la decohesión intergranular pasa a ser el principal mecanismo de fallo. Como se indicó en el estudio microestructural, esta degradación de los bordes de grano está causada la presencia de fases secundarias (carburos) en borde de grano y de fase líquida libre. Este comportamiento está en perfecta correlación con los bajos valores de deformación y energía de impacto medidos.

En las composiciones FeCr con MA4, se observa también un notable cambio en los micromecanismos de fractura. A bajos contenidos de MA4, se observan micromecanismos dúctiles de coalescencia de microvacíos asociados al fallo en la perlita, y clivaje por fallo en las estructuras martensíticas. Sin embargo, las conexiones son más fuertes que en los mismos aceros con MA1, pues hay evidencias de fractura dúctil transgranular, una elevada deformación plástica local y menor presencia de inclusiones de óxido.

En la segunda fila de la Figura VII-10 se incluye un detalle de fractura dúctil transgranular y el fallo en una perlita con un alto nivel de deformación. Estas características coinciden con el excelente balance de resistencia y ductilidad observado en estos materiales. Con el aumento del contenido en aleación maestra (aceros FeCr7-FeCr9), se incrementa el número y extensión de las conexiones. Se observa una mayor proporción de facetas de clivaje, y además, áreas de cuasiclivaje asociadas a materiales de alta resistencia.

7.5. EFECTO DEL *SINTER-HARDENING* EN LAS PROPIEDADES DE LOS ACEROS MODIFICADOS

Dado el efecto beneficioso que tienen el Cr, Ni y Cu en la templabilidad del acero, se estudia la viabilidad de diseñar composiciones *lean steels* para sinter-hardening con diferentes adiciones de las aleaciones maestras desarrolladas. En la

Tabla VII-7 se muestran las composiciones seleccionadas, con niveles de aleación entre 1 y 2 wt.% y de carbono entre 0.47 y 0.7 wt.%.

En el análisis de los resultados se comparan las propiedades de los aceros “sinter-hardened” (nombrados SH) con los aceros sinterizados equivalentes (con la misma composición, llamados S) analizados en los apartados anteriores.

Tabla VII-7. Composiciones de los aceros para sinter-hardening

Nomenclatura	SH1	SH2	SH3	SH4
wt.% MA	1%MA		2%MA	
wt.% C	0.47%C	0.70%	0.47%C	0.70%
tamaño partícula de la MA, μm	$d_{90}\sim 45$	$d_{90}\sim 45$	$d_{90}\sim 45$	$d_{90}\sim 45$

7.5.1. Aspectos microestructurales

En la Tabla VII-8 se muestran las densidades de los aceros SH y se comparan con los aceros sinterizados S (valores tomados de la Tabla VII-2 y Tabla VII-3). Para los aceros aleados con MA1 se obtienen densidades similares a las de los compactos sinterizados, en torno a 6.9-7.0 g/cm³. En los aceros SH con MA4 las densidades son ligeramente superiores debido al doble ciclo de sinterización aplicado.

Tabla VII-8. Comparación entre los valores de densidad de los sinter-hardened (SH) y los aceros sinterizados (S) modificados con MA1 y MA4

Densidad (g·cm ⁻³)	Aceros con MA1				Aceros con MA4			
	1%MA		2%MA		1%MA		2%MA	
	1	2	3	4	1	2	3	4
	0.47%C	0.70%	0.47%C	0.70%	0.47%C	0.70%	0.47%C	0.70%
$\rho_{\text{SH-SH}}$	6.98	6.96	6.92	6.91	7.11	7.07	7.07	7.07
$\rho_{\text{S-S}}^*$	6.97	6.94	6.91	6.92	6.96	7.00	7.04	7.04

* tomados de Tabla VII-2 y Tabla VII-3

El análisis metalográfico de las composiciones SH se presenta en la Figura VII-11. En general, se aprecia un aumento significativo en la cantidad de microconstituyentes de no equilibrio tras este tipo de enfriamiento en comparación con los aceros sinterizados S. Se distinguen microestructuras mixtas de bainita y martensita, en las que la proporción de martensita aumenta con el contenido en aleación maestra y carbono, obteniéndose microestructuras martensíticas (con una presencia mínima de estructuras bainíticas) con 0.7 wt.%C (aceros SH2 y SH3).

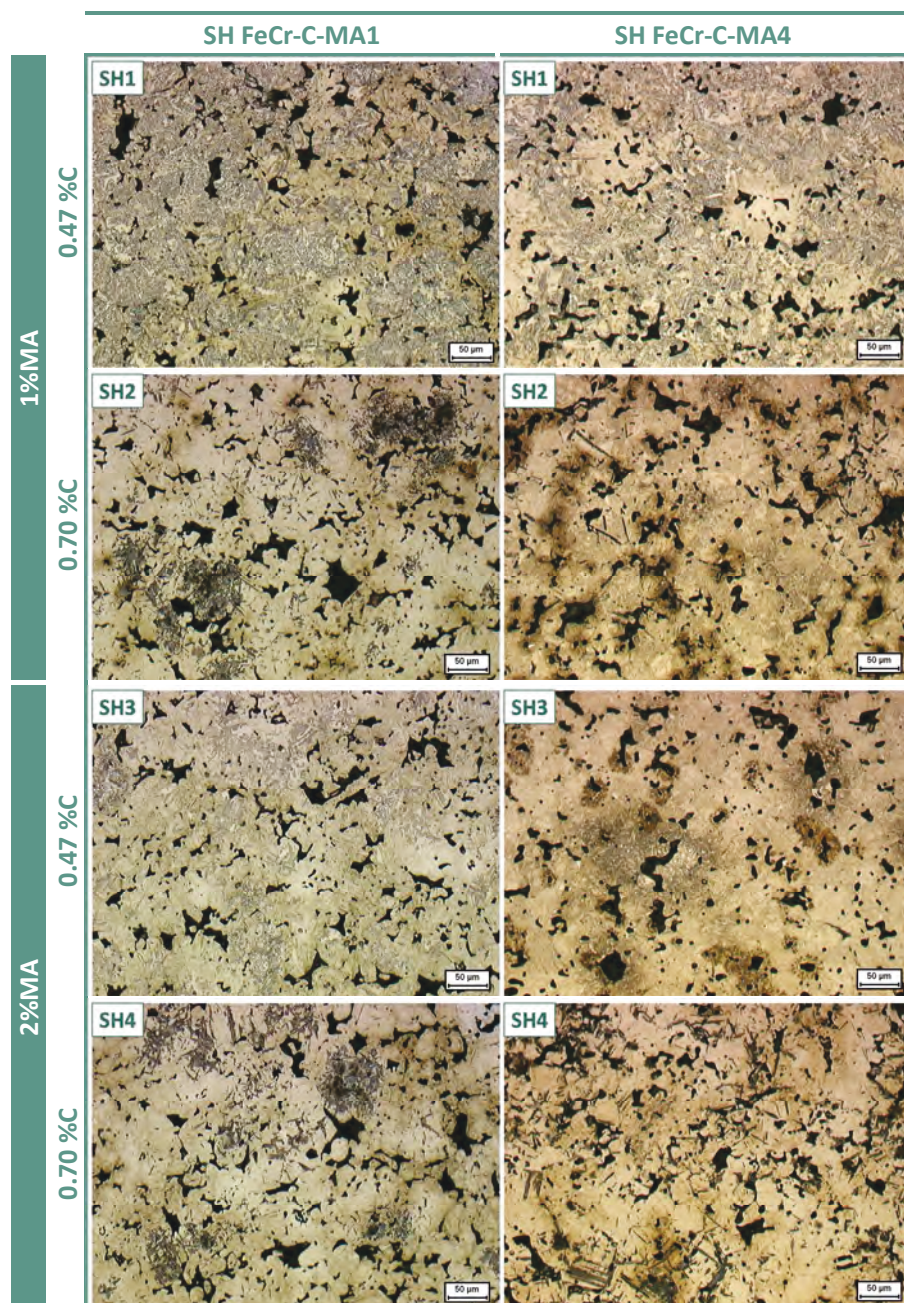


Figura VII-11. Microestructuras de los aceros sinter-hardened: (izqda.) SH FeCr-C-MA1, sinterización: 1120 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂, $v_{\text{enfriamiento}} \sim 1.8^{\circ} \text{C/s}$ y (drcha.) SH FeCr-C-MA4, doble ciclo sinterización: 1250 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂, $v_{\text{enfriamiento}} \sim 0.8^{\circ} \text{C/s}$ y 1120 °C- 30min en 95%N₂-5%H₂, $v_{\text{enfriamiento}} \sim 1.8^{\circ} \text{C} \cdot \text{s}^{-1}$

Es interesante destacar que la distribución de la martensita es diferente en cada familia de aceros. Así, en aceros aleados con MA1 y contenidos en carbono de 0.475 wt.% (composición SH1), la martensita se encuentra uniformemente distribuida, especialmente alrededor de poros secundarios y rodeando las áreas de bainita, en definitiva, en aquellas áreas con mayor contenido en elementos de aleación.

Por el contrario, en el acero SH1 con MA4, se observan áreas más localizadas de martensita, como en el caso de los aceros sinterizados anteriores, y únicamente alrededor de los poros secundarios. Estas diferencias microestructurales se producen como resultado de la reducida capacidad de distribución de la MA4 en comparación con la MA1.

7.5.2. Variación dimensional

La variación dimensional de los aceros SH se representa en la Figura VII-12, donde también se incluyen los valores de variación dimensional las composiciones análogas sinterizadas S. La tendencia dimensional de los aceros SH responde a las características de la fase líquida formada en cada caso. Así, en todas las composiciones SH aleadas con MA1 se observan variaciones dimensionales positivas (es decir, dilatación), mientras que los aceros SH con MA4 presentan altos niveles de contracción.

Sin embargo, el aumento de la templabilidad del acero tiene un efecto negativo sobre el control dimensional. En los aceros SH con MA1 se observa un claro aumento en la magnitud de la dilatación en todas las composiciones cuando se aplica una velocidad rápida de enfriamiento, lo que está asociado a los menores tiempos disponibles para la difusión y a la formación de mayores proporciones de martensita en el acero.

Para ambas familias de aceros las diferencias más acusadas se registran en los aceros con 0.7 wt.% C y microestructuras preferentemente martensíticas. En el caso de los aceros con MA4 este efecto es menos evidente, ya que se compensa al aplicar un ciclo doble de sinterización.

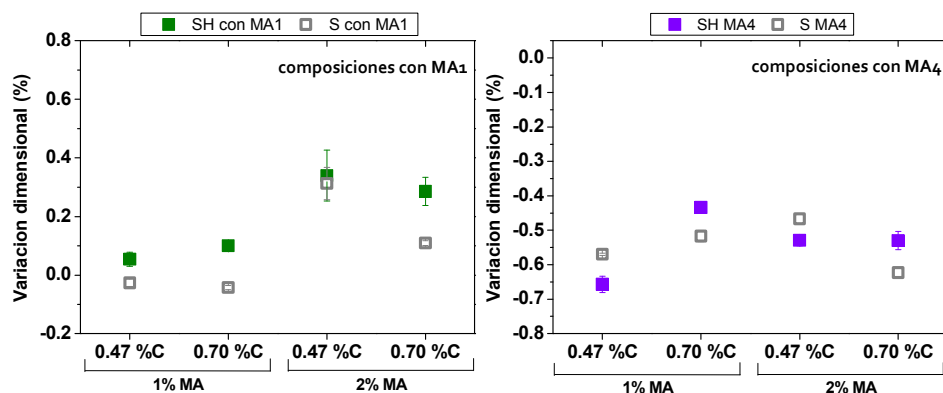


Figura VII-12. Comparación de la variación dimensional de los aceros “sinter-hardened” aleados con MA1 (izqda.) y MA4 (drcha.) con los aceros sinterizados mostrados en la Figura VII-2

7.5.3. Propiedades mecánicas

En la Figura VII-13 se representa las propiedades mecánicas de los aceros SH junto con los valores de los aceros equivalentes sinterizados. Se observa un incremento generalizado de los valores de la resistencia y especialmente de dureza, así como una reducción drástica de los valores de deformación y energía de impacto.

De las composiciones SH analizadas, únicamente aquellas composiciones bainítico-martensíticas presentan un mejor balance de propiedades, que es el caso de las composiciones SH1 y SH3 de los aceros con MA1 y SH1 de los aceros con MA4. El resto de composiciones mayoritariamente martensíticas (señaladas en las figuras) provocan una fragilización severa en el material. Por tanto, contenidos en carbono de 0.475 wt.% C y contenidos de 1 wt.% en aleación maestra dan lugar a aceros con una estabilidad dimensional y comportamiento mecánico competitivos.

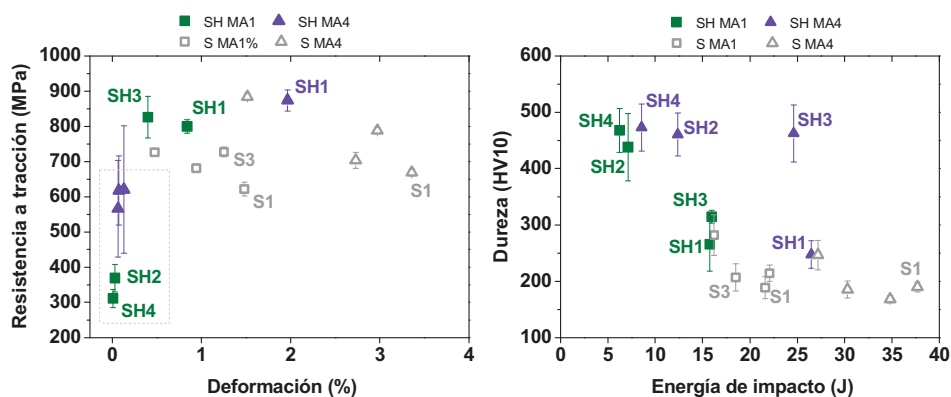


Figura VII-13. Propiedades mecánicas de los aceros sinter-hardened y aceros sinterizados aleados con MA1 y MA4

7.6. COMPARACIÓN CON LAS PROPIEDADES DE ACEROS COMERCIALES

Como valoración final del nivel de propiedades de los aceros desarrollados en este trabajo, se presenta una comparativa con aceros sinterizados de baja aleación comerciales aleados con bajos contenidos de Cu y/o Ni (1-4 wt.%). Para la comparación, se han considerado aceros obtenidos a partir de polvos de hierro, prealeados (con Cr y Mo) y polvos predifundidos. Todos ellos con una densidad entre $7.0\text{-}7.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y contenidos en carbono entre 0.5-0.8 wt.% C y sinterizados en hornos industriales a $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min bajo atmósfera de endogas o mezcla de $\text{N}_2\text{-H}_2$ (velocidad de enfriamiento $\sim 0.8\text{-}1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) [1, 19, 20].

En la Figura VII-14 se muestra la resistencia a tracción frente a la deformación a rotura y los valores de dureza frente a la energía de los aceros comerciales seleccionados y los aceros diseñados en este trabajo (base Fe y base Fe prealeado con 1.8Cr), con contenidos en MA1 y MA4 entre 1-2 wt.% y contenidos en carbono entre 0.47-0.7 wt.%.

En general los aceros diseñados en este trabajo proporcionan valores de resistencia y deformación competitivas, situadas en el rango de propiedades de los aceros comerciales. Únicamente los aceros prealeados y aleados por difusión sinterizados a alta temperatura y que además presentan un contenido en elementos de aleación considerablemente más elevado ($> 6\text{ wt.}\%$), presentan una combinación superior de propiedades. Sin embargo, la principal ventaja de los aceros *lean steels* diseñados radica en los valores de energía de impacto alcanzados.

Frente a aceros obtenidos a partir de polvos prealeados o aleados por difusión con valores de densidad y dureza similares, los valores de energía de impacto son notablemente superiores. En particular, resultan especialmente competitivos los aceros aleados con MA1, pues se sinterizan a baja temperatura.

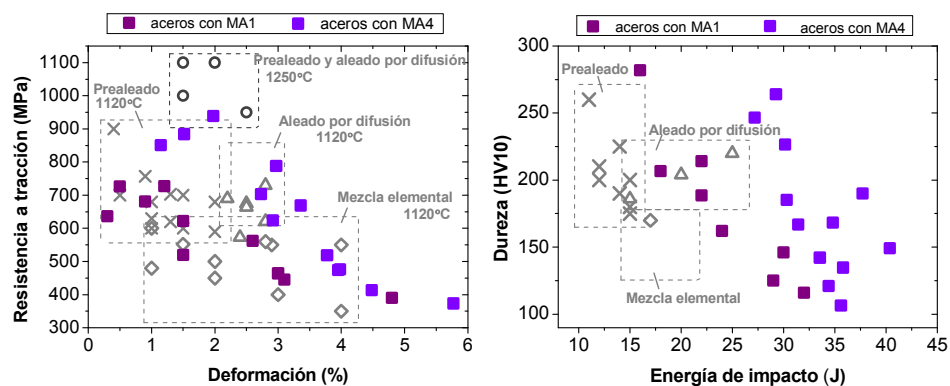


Figura VII-14. Comparación del nivel de propiedades de aceros sinterizados fabricados a partir de polvos comerciales y los aceros sinterizados modificados con adiciones de MA1 y MA4 [1, 19, 20]

Dada la excelente combinación de propiedades mecánicas y estabilidad dimensional de los aceros modificados con MA1, se realiza una comparación entre aceros base Fe y base FeCr aleados con Cu y con MA1, con las mismas proporciones de elementos de aleación y sinterizados en las mismas condiciones. Los contenidos en elementos formadores de fase líquida son 1-2 wt.% y en carbono entre 0.47-0.70 wt.%.

En la Figura VII-15 se observa una mejora en la ductilidad del acero en presencia de MA1, mientras que los valores de resistencia y dureza se mantienen en rangos similares, o en ocasiones, ligeramente superiores. Al comparar el comportamiento dimensional de cada familia de aceros, se obtienen menores variaciones dimensionales en presencia de la fase líquida MA1.

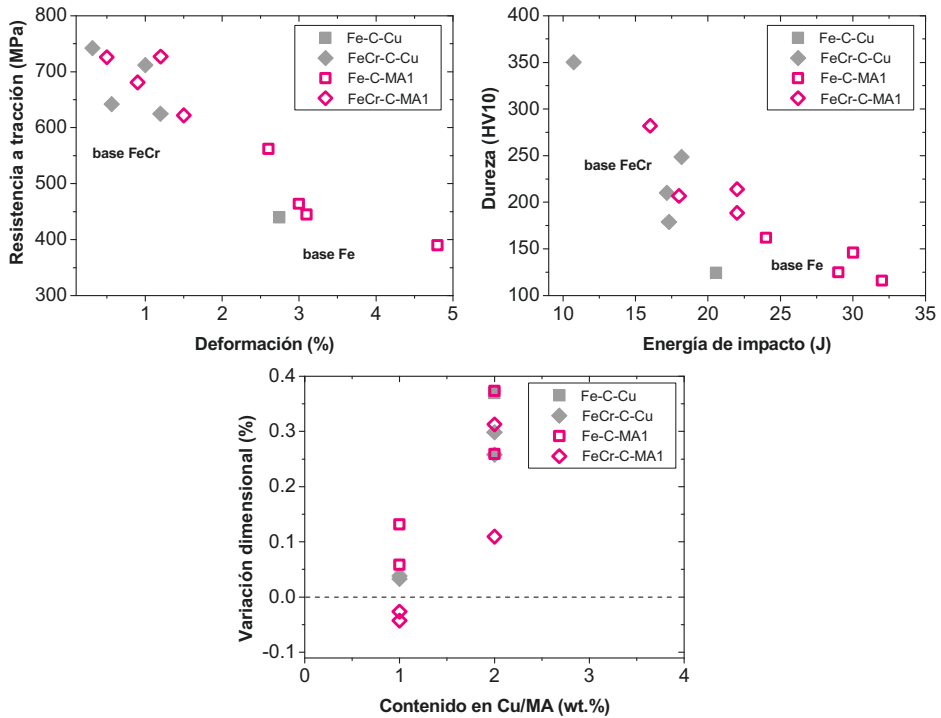


Figura VII-15. Comparación del nivel de propiedades en aceros base Fe y base FeCr modificados con Cu y MA1 (base Cu). Sinterización: 1120 °C- 30 min en 95%N₂-5%H₂.
V_{enfriamiento} ~0.8 °C·s⁻¹

7.7. CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados analizados en este capítulo corroboran los comportamientos identificados desde las primeras etapas del diseño de las aleaciones maestras. En concreto, demuestran que la condición de solubilidad entre la fase sólida y la fase líquida condiciona la respuesta dimensional, la densidad del sinterizado, la composición de la microestructura y, en definitiva, la respuesta mecánica de los aceros modificados. El carácter disolutivo de la fase líquida formada es sin duda el factor más condicionante de las propiedades físicas y mecánicas de los aceros. Sin embargo, el contenido en aleación maestra, el contenido en carbono o el tamaño del polvo de aleación maestra son parámetros importantes que deben ser optimizados con el fin de alcanzar un nivel competitivo de propiedades y precisión dimensional.

1. Relativas a las propiedades físicas de los aceros diseñados

- Adiciones de carbono entre 0.25-0.7 wt.%. adiciones de aleación maestra entre 1-4 wt.% y tamaños de partícula de aleación maestra por debajo de 75 μm , dan lugar a aceros sinterizados con densidades en el rango 6.9-7.1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ adecuadas a los requerimientos de los componentes sinterizados.
- Las características de la fase líquida creada condicionan el grado de densificación y la variación dimensional de los aceros. En presencia de una fase líquida como la MA1 de largo alcance y limitada capacidad disolutiva, se observa una clara tendencia a la dilatación y falta de densificación tras la sinterización. En cambio, una fase líquida altamente disolutiva MA4, promueve el comportamiento contrario, y da lugar a altos grados de contracción y densificación. Estos resultados avalan los comportamientos dimensionales caracterizados en el *Capítulo 5*, en el que se proponía que el balance dilatación-contracción alcanzado durante la sinterización es el fenómeno de control de la densificación y comportamiento dimensional de estos aceros. Las condiciones más favorables para la densificación se dan en presencia de fases líquidas disolutivas.
- Un aumento del contenido en aleación maestra intensifica el efecto promovido por cada fase líquida. Contenidos en 4 wt.% de MA1 dan lugar a aceros con una excesiva dilatación e insuficiente densificación, mientras que con un 4 wt.% de MA4 se observa el efecto contrario, niveles de contracción y densificación muy acusados.
- El contenido en carbono es un factor clave en la respuesta dimensional de los aceros aleados con MA1. Mayores contenidos en carbono contrarrestan eficientemente la dilatación característica de estos aceros, y es particularmente efectivo con bajos contenidos de aleación maestra, 1 y 2 wt.%.
- En el caso de los aceros modificados con MA4, el tamaño del polvo de la aleación maestra ejerce una gran influencia. Tamaños de partícula por debajo de 20 μm dan lugar a los mayores niveles de contracción registrados.
- En aceros base FeCr se observan las mismas tendencias en la densificación y variación dimensional en presencia de cada aleación maestra. Sin embargo, se producen ligeras modificaciones en la magnitud de ambas propiedades en comparación con los aceros base Fe. En presencia de MA1 se favorecen

mayores grados de densificación y menor magnitud de dilatación, y en presencia de MA4 se intensifica la densificación y los niveles de densificación.

- Tanto en composiciones base Fe como base FeCr contenidos en aleación maestra <2 wt.% y contenidos en carbono >0.47 wt.% dan lugar a aceros con la respuesta dimensional más competitiva. En concreto, son destacables los valores de variación dimensional próximos a cero de los aceros modificados con 1 wt.% MA1.

II. Relativas a los aspectos microestructurales de los aceros diseñados

- En aceros aleados con MA1, se observan, en general, mayores niveles de homogeneidad. Se obtienen un amplio espectro de composiciones, desde composiciones ferrítico-perlíticas (composiciones base Fe) hasta aceros perlítico-bainíticos con presencia de estructuras martensíticas (composiciones base FeCr). Mayores contenidos en carbono favorecen la formación de mayores proporciones de perlita así como mayores contenidos en aleación maestra, la formación de perlita más fina o de estructuras de alta templabilidad en bordes de grano.
- En aceros aleados con MA4, se obtienen microestructuras más heterogéneas con una alta templabilidad local. Se distinguen matrices ferrítico-perlíticas y áreas localizadas de bainita, martensita y austenita retenida en las zonas con una alta concentración de elementos de aleación, alrededor de poros secundarios. La presencia de estas áreas aumenta con el contenido en aleación maestra.
- El tamaño de partícula utilizado condiciona el tamaño de la porosidad secundaria. En este sentido, tamaños por debajo de 45 μm son más apropiados.

III. Relativas a las propiedades mecánicas de los aceros diseñados

- Los aceros modificados con 1-2 wt.% MA1 y 0.47-0.7 wt.% C presentan las propiedades mecánicas más competitivas. Mayores contenidos en aleación maestra deben evitarse pues provocan una fragilización del material y además inducen una excesiva dilatación y falta de densificación. En particular los valores más competitivos en aceros base Fe se encuentran en los rangos 460-560 MPa de resistencia, ~3% de deformación, 125-160 HV10 de dureza y 24-30 J de energía de impacto. En composiciones base FeCr, se alcanzan mayores valores de resistencia 681-727 MPa, dureza 200-280 HV10 y valores aceptables de ductilidad, 0.5-1.3% de deformación y 16-22J de energía de

impacto. En general estas mejoras están relacionadas con un aumento de la proporción de perlita más fina o la presencia de estructuras perlítico-bainíticas altamente homogéneas.

- Los aceros con MA4 sinterizados a mayor temperatura presentan mayores valores de resistencia y ductilidad. En composiciones base Fe, se alcanzan 470-520 MPa, ~4% de deformación, ~140 HV10 y 34-40 J, y para aceros base FeCr valores muy competitivos, 780-890 MPa, 2-3%. 185-225 HV10 y 27-38 J. Un aumento de la templabilidad local y la presencia de mayores áreas bainíticas rodeando áreas martensíticas dan lugar a la mejor respuesta mecánica.
- En general, resultan especialmente competitivos los valores de deformación y energía de impacto de estos aceros, que son notablemente superiores a los de los aceros comerciales de densidades similares.

IV. Relativas a la viabilidad del sinter-hardening en los aceros diseñados

- La aplicación de un enfriamiento forzado resulta interesante en composiciones 1 wt.% MA y 0.47 wt.%C, con las que se obtienen microestructuras bainítico-martensíticas con un excelente comportamiento mecánico.

REFERENCIAS

1. C. Larsson and U. Engström, *High Performance Sinter Hardening Materials for Synchronizing Hubs*. 2011, EuroPM 2011: Congress & Exhibition, Barcelona, EPMA.
2. R. Frykholm and O. Litström, *Influence of composition and processing conditions on the microstructure and properties of Astaloy CrA*. 2012, World PM 2012: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Yokohama, Japan.
3. H. Danninger and C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2001. vol. 67 (1-3): pp. 49-55.
4. M. Momeni, C. Gierl and H. Danninger, *Study of the oxide reduction and interstitial contents during sintering of different plain carbon steels by in situ mass spectrometry in nitrogen atmosphere*. Materials Chemistry and Physics, 2011. vol. 129 (1-2): pp. 209-216.

5. H. Danninger, C. Gierl, S. Kremel, G. Leitner, K. Jaenicke-Roessler and Y. Yu, *Degassing and deoxidation processes during sintering of unalloyed and alloyed PM steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. vol. 2 (3): pp. 125-140.
6. H. Danninger and C. Gierl, *New alloying systems for ferrous powder metallurgy precision parts*. Science of Sintering, 2008. vol. 40 (1): pp. 33-46.
7. O. Bergman, *Influence of oxygen partial pressure in sintering atmosphere on properties of Cr-Mo prealloyed powder metallurgy steel*. Powder Metallurgy, 2007. vol. 50 (3): pp. 243-249.
8. S. Kremel, H. Danninger and Y. Yu, *Effect of sintering conditions on particle contacts and mechanical properties of pm steels prepared from 3%Cr prealloyed powder*. Powder Metallurgy Progress, 2002. vol. 2 (4).
9. *ASM Handbook: Fractography*. Vol. 12. 1992, USA: ASM International.
10. H. Danninger, G. Jangg, B. Weiss and R. Stickler, *Microstructure and mechanical properties of sintered iron part I: basic considerations and review of literature*. Powder Metallurgy International, 1993. vol. 25 (3): pp. 111-117.
11. E. Dudrová and M. Kabátová, *Fractography of sintered iron and steels*. Powder Metallurgy Progress, 2008. vol. 8: pp. 59-72.
12. D. Broek, *Elementary engineering fracture mechanics* 1982, The Hague, The Netherlands: Martinus Nijhoff Publishers.
13. D. Chasoglou, E. Hryha and L. Nyborg, *Effect of sintering atmosphere on the transformation of surface oxides during the sintering of chromium alloyed steel*. Powder Metallurgy Progress, 2009. vol. 9 (3): pp. 141-255.
14. D. Chasoglou, E. Hryha and L. Nyborg, *Effect of process parameters on surface oxides on chromium-alloyed steel powder during sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2013. vol. 138 (1): pp. 405-415.
15. E. Hryha, E. Dudrova and L. Nyborg, *On-line control of processing atmospheres for proper sintering of oxidation-sensitive PM steels*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. vol. 212 (4): pp. 977-987.
16. E. Hryha, C. Gierl, L. Nyborg, H. Danninger and E. Dudrova, *Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese*. Applied Surface Science, 2010. vol. 256 (12): pp. 3946-3961.
17. E. Hryha and L. Nyborg, *Oxide transformation during sintering of Cr and Mn prealloyed water atomized steel powder*. 2011, EuroPM 2011: Congress & Exhibition, Barcelona, EPMA.
18. D. Chasoglou, E. Hryha and L. Nyborg, *Fractographic investigation of chromium-alloyed pm steels sintered in atmospheres with varying hydrogen content*. Powder Metallurgy Progress, 2011. vol. 11 (1-2).
19. *Höganäs Handbook: Iron and Steel Powders for Sintered Components* 2002: Höganäs AB (Sweden).
20. Y. Tengzelius, *Advances in Steel Powders for High Performance PM Parts*, in *Proceeding of the Powder Metallurgy Conference, PMA Asia 2005, Shanghai*. 2005.



Conclusiones



En el marco de los aceros pulvimetalúrgicos donde se desarrolla la presente tesis doctoral, el uso más eficiente de los elementos de aleación es una de las principales estrategias de avance tecnológico.

Esta investigación ha contribuido en esta dirección con el diseño y caracterización de **nuevas composiciones de aleación maestra** Cu-Ni-Si, encaminadas a proporcionar una fase líquida con características específicas durante la sinterización. A partir de una metodología novedosa que combina un estudio termodinámico del sistema de aleación con una caracterización experimental de la fase líquida y sus efectos en el producto sinterizado, ha sido posible satisfacer este objetivo. Se han desarrollado dos composiciones de aleación maestra: una aleación base cobre (96.7Cu-2.1Ni-1.2Si, wt.%) que favorece la aparición de fase líquida a baja temperatura (1120 °C) y otra aleación base níquel (84.5Ni-3.9Cu-11.6Si, wt.%) para ser añadida a aceros que se sintericen a 1250 °C. Al incorporarse en cantidades inferiores al 2 wt.% en el sistema Fe-C, promueven la obtención de aceros con microestructuras y propiedades diferenciadas, proporcionando un nivel de propiedades y estabilidad dimensional competitivos.

Los resultados obtenidos revelan la estrecha relación que existe entre la solubilidad del sistema líquido-sólido y las características de la fase líquida formada, que en consecuencia, condicionan la estabilidad dimensional, la microestructura y las propiedades mecánicas del sinterizado. Con este trabajo se ha demostrado la posibilidad de controlar convenientemente el comportamiento del líquido y su efecto en el producto sinterizado desde la etapa de diseño, a través de un adecuado ajuste de la condición de solubilidad entre las fases.

Como conclusiones principales derivadas de este estudio se destacan las siguientes:

- La magnitud de los procesos disolutivos modifica la capacidad de mojado y el grado de distribución del líquido. Procesos disolutivos intensos reducen considerablemente la cinética del mojado y limitan drásticamente el avance del líquido y la distribución de los elementos de aleación.
- El Si presente en la fase líquida actúa como un agente de mojado eficiente. Dada su alta afinidad con el oxígeno favorece la reducción parcial de la capa de óxido superficial que actúa de barrera para el mojado. Así la aleación base Cu, con un contenido en Si del 1.2 wt.%,

presenta una mejor capacidad de mojado en comparación con el Cu puro en condiciones no reductoras (sin C, sin H_2).

- En condiciones de mojado, y poco disolutivas, la fase líquida actúa como una vía eficaz de distribución de los elementos de aleación. Su excelente capacidad para penetrar a través de la porosidad, entre partículas y por borde de grano favorece altos grados de homogenización en el acero. Sin embargo, dicha penetración provoca un hinchamiento puntual en el acero. Únicamente en condiciones disolutivas acusadas es posible disminuir la magnitud del hinchamiento y favorecer altos niveles de contracción tras la sinterización. En contrapartida, la elevada disolución impide la movilidad de la fase líquida, lo que da lugar a la concentración de los elementos de aleación alrededor de los poros secundarios y al aumento de la templabilidad local. Se favorecen microestructuras heterogéneas, con presencia de fases de no equilibrio en las áreas altamente aleadas.
- El principal factor de control de la densificación de los aceros sinterizados desarrollados es el balance entre el fenómeno de dilatación ligado a la formación de la fase líquida y el grado de contracción alcanzado durante el tramo isoterma de la sinterización. Una menor magnitud de dilatación y un grado de contracción más pronunciado dan lugar a una mayor densificación en el acero. Por tanto, las condiciones más favorables para la densificación se dan en presencia de fases líquidas disolutivas (MA4).
- Desde un punto de vista dimensional, un líquido de bajo carácter disolutivo es más sensible a las condiciones del ensayo. La sinterización en presencia de agentes reductores (C y H_2) contribuye a disminuir el fenómeno de dilatación por formación y extensión del líquido, puesto que favorece una propagación del líquido con menores ángulos de contacto sobre la superficie sólida.
- Bajo la acción de una sollicitación de tracción, la distribución de las deformaciones plásticas locales se encuentra condicionada por la porosidad. La localización de la deformación es más intensa en los poros de mayor tamaño, alargados y orientados perpendicularmente al eje de tracción y conforma una red de bandas de deformación que une la porosidad entre sí. Una porosidad más redondeada y más aislada provoca una distribución más homogénea de la deformación local. La

nucleación de microgrietas comienza en los puntos más angulosos de los poros, donde se concentra la mayor deformación plástica, y rápidamente se propagan hacia la porosidad adyacente, recorriendo la menor distancia entre los poros.

- Adiciones de carbono entre 0.47-0.7 wt.% y de aleación maestra menores del 2 wt.% a polvos base Fe y prealeados Fe-Cr promueven el nivel más competitivo de propiedades y comportamiento dimensional. Resultan especialmente competitivos los valores de deformación y energía de impacto de los aceros modificados, notablemente superiores a los de los aceros comerciales de densidades y contenidos en elementos de aleación similares. Para sistemas con MA1 sinterizados a 1120 °C, se encuentran en el rango de 1-3 % y 16-30J, y entre 2-4 % y 30-40 J para aquellos con MA4, sinterizados a alta temperatura.

Globalmente, este trabajo demuestra la viabilidad de “*diseñar a la carta*” las propiedades del acero a partir de la adecuada caracterización del sistema de aleación y de su interacción con el polvo base. En definitiva, supone un avance hacia la optimización de los aceros sinterizados actuales.



Líneas futuras

El presente trabajo y las conclusiones obtenidas abren nuevas líneas de investigación, por lo que se plantean las siguientes directrices como posibles trabajos futuros:

- **Modificación de la relación estequiométrica de Si en la aleación maestra.** La incorporación de Si en aceros sinterizados es un foco de interés, pues favorece el aumento más pronunciado de las propiedades al menor coste. Puesto que en forma de aleación maestra y en combinación con elementos de baja afinidad por el oxígeno es posible reducir su actividad química, y con ello, minimizar su sensibilidad a la oxidación, sería interesante evaluar el efecto del Si cuándo éste está presente en la aleación maestra en contenidos superiores al 20 wt.%, que como se recoge en el *Capítulo 4*, es un rango de composiciones susceptible de proporcionar fases líquidas a las temperaturas deseadas.
- **Optimización del tamaño de partícula de aleación maestra y su influencia en la estabilidad dimensional.** El tamaño de partícula de la aleación maestra juega un papel fundamental en las prestaciones del acero sinterizado. Tamaños de partícula pequeños proporcionan un tamaño menor de porosidad secundaria y mejoran el control dimensional del componente sinterizado. Sin embargo, llevan asociados mayores costes de producción. Un estudio de la influencia del carácter disolutivo del líquido formado en la respuesta dimensional del acero arrojaría conclusiones de elevado interés tecnológico.
- **Incorporación de las aleaciones maestras desarrolladas a sistemas base Fe comerciales.** En esta tesis la optimización del sistema de aleación se ha realizado con Fe, que posteriormente ha sido incorporado a polvos de Fe y de acero prealeado con Cr. De la misma manera se plantea el uso de las aleaciones maestras en otras composiciones de polvo de acero comerciales.
- **Desarrollo de aceros a partir de polvos base Fe recubiertos con las composiciones optimizadas de las aleaciones maestras para su sinterización con fase líquida.** La sinterización con fase líquida a partir de polvos recubiertos permite la obtención de componentes libres de porosidad secundaria. Se propone por tanto estudiar la viabilidad de producir aceros sinterizados con polvos recubiertos con la composición optimizada de las aleaciones maestras, tomando como base los resultados científicos discutidos en esta tesis.



Anexo 1: Descripción termodinámica complementaria del sistema de aleación

A1.1. REACCIONES EUTÉCTICAS EN LOS SISTEMAS BINARIOS	245
A1.2. MODIFICACIONES INTRODUCIDAS EN LAS REACCIONES EUTÉCTICAS BINARIAS CON LA ADICIÓN DE UN TERCER ELEMENTO DE ALEACIÓN	246
I. Modificaciones en el sistema Cu-Si.....	246
II. Modificaciones en el sistema Ni-Si.....	246

A1

Como caracterización termodinámica complementaria a la recogida en el Capítulo 4, se presenta un estudio termodinámico realizado con la base de datos SSOL4 de los sistemas binarios Cu-Si y Ni-Si, y sus modificaciones al introducir un tercer elemento de aleación. Estos han servido de base para los cálculos del sistema ternario y están enfocados a identificar composiciones eutécticas.

A1.1. REACCIONES EUTÉCTICAS EN LOS SISTEMAS BINARIOS

La Figura A1-1 muestra los diagramas de fases para los sistemas binarios Cu-Si y Ni-Si (ya que el sistema Cu-Ni presenta una solubilidad completa en todo el rango de temperaturas y composiciones). Las reacciones eutécticas de ambos sistemas se especifican en la Tabla A1-1. El sistema Cu-Si presenta dos composiciones con temperaturas por debajo de 1120 °C. El sistema Ni-Si presenta reacciones eutécticas de mayor temperatura, dos de ellas por debajo de 1250 °C y dos superiores a 1400 °C.

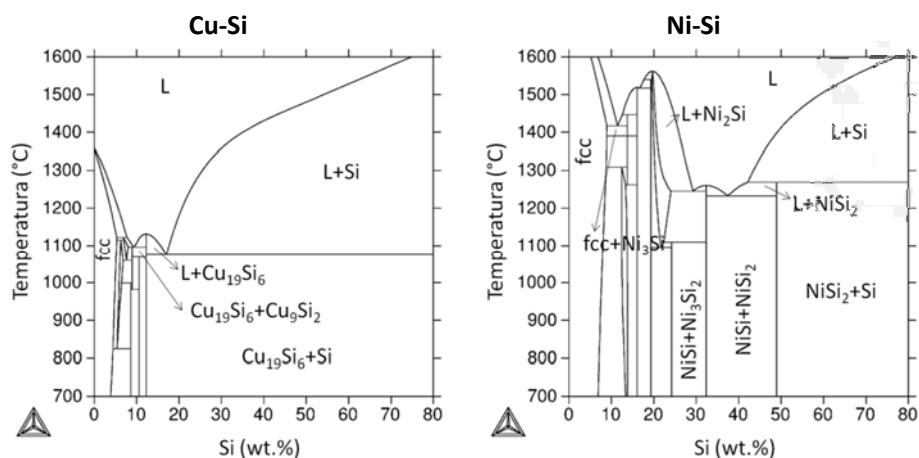


Figura A1-1. Diagramas de fases binarios de los sistemas Cu-Si y Ni-Si

Tabla A1-1. Reacciones eutécticas en los sistemas binarios Cu-Si y Ni-Si

Sistema	Temperatura (°C)	Reacción eutéctica	Composición (wt.%)		
			Cu	Si	Ni
Cu-Si	1099	$L \rightarrow \text{Cu}_{19}\text{Si}_6 + \text{diam}$	Bal.	9.26	-
	1070	$L \rightarrow \text{Cu}_{19}\text{Si}_6 + \text{Cu}_9\text{Si}_2$	Bal.	17	-
Ni-Si	1411	$L \rightarrow \text{fcc} + \text{Ni}_3\text{Si}$	-	12	Bal.
	1516	$L \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si} + \text{Ni}_3\text{Si}_{12}$	-	17	Bal.
	1244	$L \rightarrow \text{NiSi} + \text{Ni}_2\text{Si}$	-	29	Bal.
	1229	$L \rightarrow \text{NiSi} + \text{NiSi}_2$	-	38	Bal.

A1.2. MODIFICACIONES INTRODUCIDAS EN LAS REACCIONES EUTÉCTICAS BINARIAS CON LA ADICIÓN DE UN TERCER ELEMENTO DE ALEACIÓN

I. Modificaciones en el sistema Cu-Si

La adición de Ni provoca un aumento considerable de las temperaturas de liquidus y los rangos de fusión de las composiciones con contenidos en Si entre 4 y 25 wt.%. Sin embargo, produce el efecto contrario en la composiciones con contenidos en Si menores de 4 wt.%. Estas muestran temperaturas de liquidus entre 1110-1080 °C en comparación con 1300-1250 °C del sistema Cu-Si, sin un aumento significativo en los rangos de fusión.

II. Modificaciones en el sistema Ni-Si

La adición de Cu al sistema Ni-Si produce un descenso generalizado de las temperaturas de liquidus y, proporcionalmente, las temperaturas de solidus, por lo que los rangos de fusión mantienen valores muy similares.

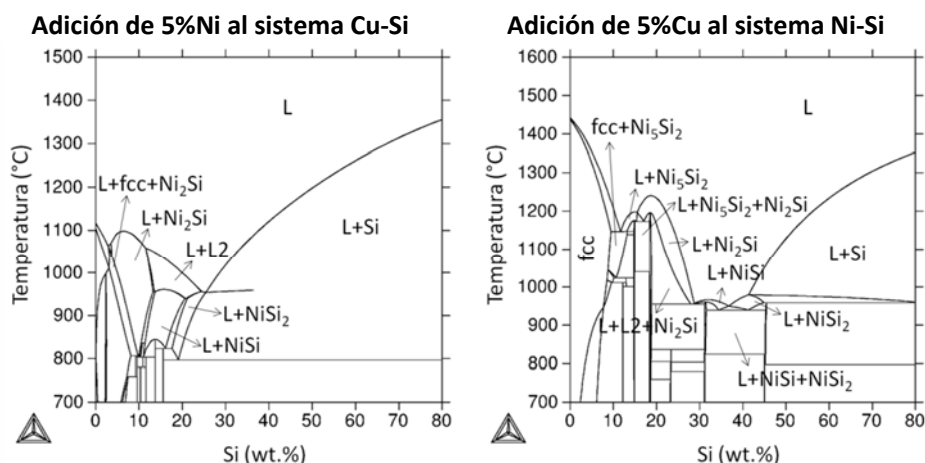


Figura A1-2. Modificaciones de los sistemas Cu-Si (izqda.) y Ni-Si (drcha.) con la adición de 5 wt.% de Ni y 5 wt.% de Cu respectivamente



Anexo 2: Caracterización de los prototipos de aleación maestra

A2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA LP2: Cu-3Ni-3Si	250
A3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA LP3: Cu-5Ni-2Si	251
A3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA LP5: 10Cu-Ni-9.5Si.....	252

A2

Este anexo recoge la caracterización de las fases líquidas LP2 y LP3 pertenecientes al grupo de MA base Cu y la LP5 base Ni. Para cada una de ellas se muestra la condición de solubilidad con el Fe y los resultados del ensayo de mojado realizado sobre un sustrato de Fe y atmósfera de Ar.

Las fases LP2 y LP3 ($T_{\text{liquidus}} < 1120\text{ °C}$) muestran comportamiento muy similar y característico del grupo de fases líquidas base cobre. Presentan una baja capacidad disolutiva en contacto con el hierro (~1.3 wt.% Fe) y una mojabilidad excelente en ausencia de agentes reductores. Los valores de ángulo de contacto iniciales se encuentran por debajo de 40° y descienden rápidamente hasta alcanzar la condición de equilibrio. Un estudio de la intercara gota/sustrato revela la baja disolución llevada a cabo por las fases líquidas.

Por el contrario, la LP5 ($T_{\text{liquidus}} < 1250\text{ °C}$) promueve una notable disolución del Fe, ~30 wt.%. Presenta un excelente mojado sobre el Fe, en las condiciones más desfavorables. La cinética de la evolución del mojado es considerablemente más lenta, con valores iniciales de ángulo de contacto de 40° que evolucionan hasta 23° en aproximadamente 800 s.

La Tabla A2-1 recoge estos resultados de forma esquemática.

Tabla A2-1. Resumen de la caracterización de las fases líquidas LP2, LP3 y LP5

Fase líquida	Carácter disolutivo de la fase líquida	Evolución del ángulo de contacto $\theta_i \rightarrow \theta_f$ (°)	Tiempo de mojado
LP2: Cu-3Ni-3Si	~1.3 wt.% Fe	$15^\circ \rightarrow 5^\circ$	360 s
LP3: Cu-5Ni-2Si	~1.4 wt.% Fe	$40^\circ \rightarrow 5^\circ$	220 s
LP5: 10Cu-3Ni-9.5Si	~30 wt.% Fe	$38^\circ \rightarrow 25^\circ$	800 s

A2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA LP2: CU-3NI-3SI

CÁLCULOS CON THERMOCALC

Sección vertical a 3% Ni

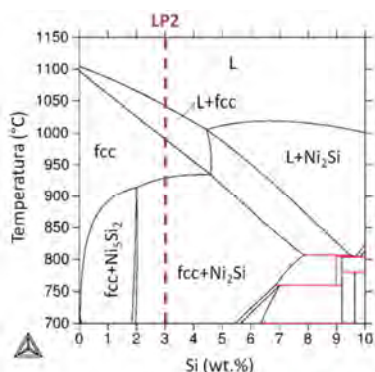
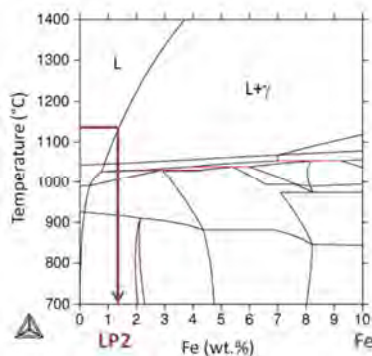
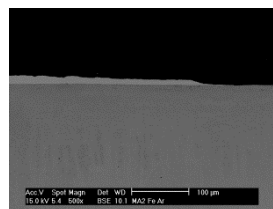
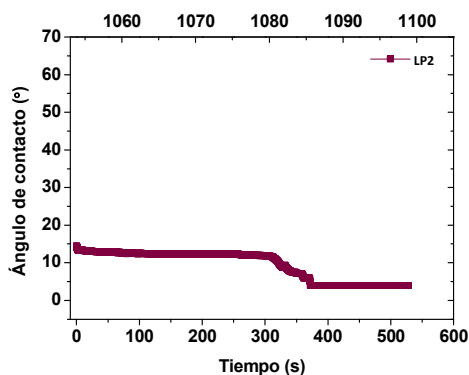


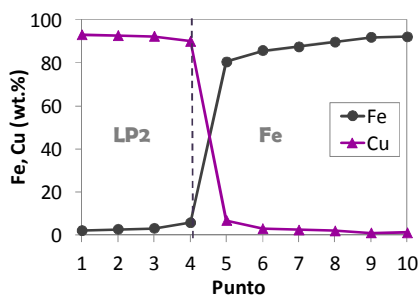
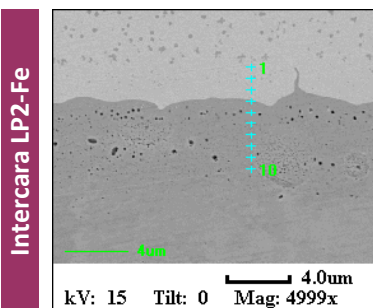
Diagrama pseudo-binario LP2-Fe



ENSAYOS DE MOJADO FE-AR

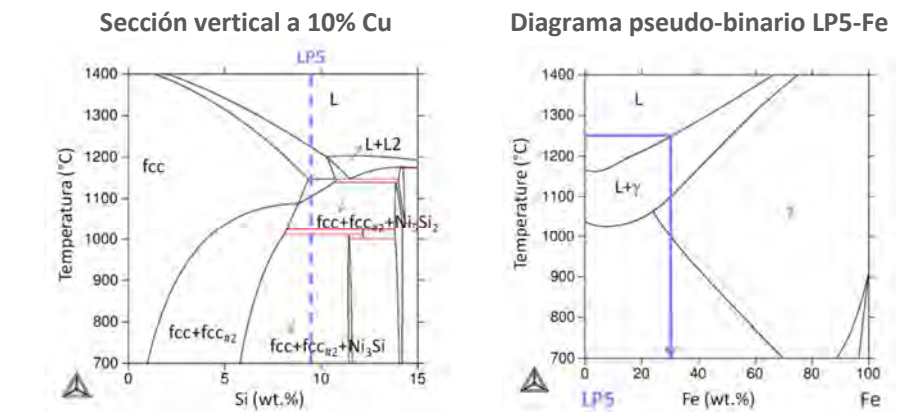


T=1054 °C T=1065 °C T=1076 °C T=1088 °C

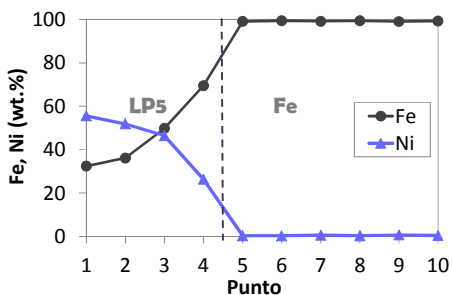
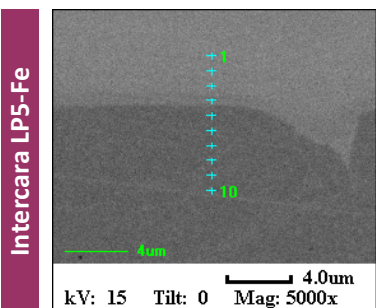
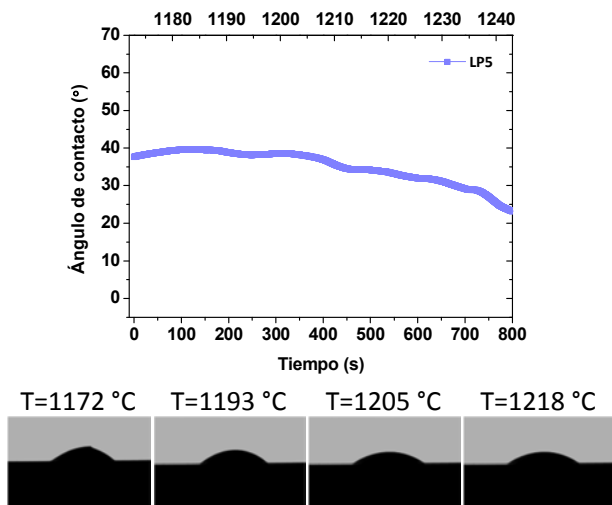


A3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA LP5: 10Cu-Ni-9.5Si

CÁLCULOS CON THERMOCALC



ENSAYOS DE MOJADO FE-AR



SUMMARY

CONTENTS

1. SCOPE OF THE STUDY	255
2. AIM OF THE STUDY.....	263
3. MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURE	267
3.1. Experimental outline.....	268
3.2. Materials	269
3.3. Design of Cu-Ni-Si master alloy compositions	271
3.4. Consolidation of steels modified with master alloy additions.....	278
3.5. Characterization of steels modified with master alloy additions	280
4. DESIGN OF CU-NI-SI MASTER ALLOY COMPOSITIONS.....	287
4.1. Characterization of the Cu-Ni-Si ternary system	288
4.2. Characterization of the solid-liquid system: interaction between the phases	298
4.3. Selection of master alloy compositions	313
5. EFFECTS OF MASTER ALLOY ADDITIONS ON DIMENSIONAL STABILITY OF STEELS	319
5.1. Dimensional behavior of steels containing master alloy additions	321
5.2. Influence of the dissolutive character of the liquid in the dimensional stability	325
5.3. Influence of the powder base in the dimensional stability	332
5.4. Influence of the atmosphere in the dimensional stability	338

6. INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE IN FRACTURE BEHAVIOR OF STEELS	343
6.1. Microstructural aspects	345
6.2. Mechanical characterization of the steels using micro-samples	347
6.3. Effect of microstructure on local strain distribution	349
6.4. In-situ analysis of fracture behavior	360
 7. PROPERTIES OF STEELS WITH MASTER ALLOY ADDITIONS	 371
7.1. Physical properties of steels containing master alloy additions	373
7.2. Microstructure of steels containing master alloy additions	377
7.3. Mechanical properties of steels containing master alloy additions	381
7.4. Fractographic analysis	385
7.5. Comparative with commercial low alloy steels.....	388
 8. CONCLUSIONS	 393



Scope of the study

1

The increasing interest of the PM field to develop more cost-efficient low alloyed sintered steels with improved performance lies on the need to meet the strict demands of the current automotive industry. Manufacturing parts with improved performance and dimensional tolerances but at lower cost is a must in this technology to maintain or even increase the competitiveness within this industry.

In this scenario, alloy design has always been an intensive source of research since through tailored and efficient alloying it is possible to adjust the properties of the steel while keeping costs low. In the history of the sintered steels, the introduction of Cu as alloying element at the end of 1960s, the development of Cu-Ni-Mo systems together with the diffusion-alloyed technique between the 70-80s, and last, the introduction of high oxygen-sensitive elements (Cr, Mn) in the late 1990s reached a milestone and had driven the growth of PM steels during those decades [1-9].

Nowadays, the effort is placed on isolating production costs from the volatility in prices of the traditionally employed alloying elements (Cu, Mo, Ni) that pose a high risk to the expansion of PM steels. Although an alternative is the introduction of low cost alloying elements such as Cr, Si or Mn in ferrous system, these elements bring up a big challenge related to their high oxygen affinity that endangers the properties of the steel. For this reason and even if they are the most interesting cost-effective solution, they have not reached industrial applications yet. Only Cr-prealloyed steel powders are available in the market [1, 2, 10, 11].

This situation has forced to develop new low-cost strategies, from which the development of low alloyed steels with reduced alloy content stands out. This approach emerged in the late 2000s [12, 13], at the same time that a pronounced increase in the price of Ni and Mo was registered, and gave rise to a new family of *lean steels* with optimized contents of alloying elements (below 3 wt.%) that assure a competitive performance. As an example Table I-1 shows lean steels compositions with reduced contents of the traditional elements Cu, Ni and Mo [12, 14] and compositions in which these elements have been partially replaced by Cr or Mn [13, 15-17]. In general, the maximum performance of these steels is achieved after thermal treatments. The values of tensile strength (880-1135 MPa), elongation (below 1 %), hardness (30-50 HRC) and impact energy (7-15 J) are comparable or even higher than those of commercially available low alloyed steels.

Table I-1. Comparison of recent developed lean steels with commercially available low alloy steels. Q&T= quenched & tempered, SH=sinter-hardening

Steel composition	Alloying content (%)	Description	Sintering	Properties					Ref.
				ρ_s (g·cm ⁻³)	UTS (MPa)	ϵ (%)	Hardness (HV10) (HRC)	IE (J)	
Lean steels									
Fe-0.5Mo-0.5Ni	1	Diffusion-alloyed 0.6 %C	1120 °C-30 min 95%N ₂ -5%H ₂ ,Q&T	7.16	1135	0.36	440 40	12	[12, 14]
Fe-0.5Cr-0.1Mo-0.5Ni-0.2Mn	1.3	Fe prealloyed with Cr-Mo-Ni-Mn, 0.6 %C	1120 °C-30 min 95%N ₂ -5%H ₂ ,Q&T	7.11	900	-	50	7	[13]
Fe-1.4Cr-0.8Mo-0.4Ni	2.6	Elemental mix 0.3 %C	1120 °C-30 min 90%N ₂ -10%H ₂ ,Q&T	7.05	953	0.75	35	12	[15]
Fe-0.3Mo-0.75Ni-0.1Mn	1.15	Fe prealloyed with Fe-Mo-Mn and admixed Ni, 0.6 %C	1120 °C-15 min 90%N ₂ -10%H ₂ ,Q&T	-	901	<1	37	14	[16]
Fe-0.3Mo-0.75Ni-0.1Mn-0.5Cu	1.65	Fe prealloyed with Fe-Mo-Mn and admixed Ni and Cu, 0.6 %C	1120 °C-15 min 90%N ₂ -10%H ₂ ,Q&T	-	879	<1	31	15	[16]
Low alloy steels									
Fe-0.9Mo-0.5Ni-0.4Mn-1Cu	1.8	Prealloyed powder, admixed Cu, 0.7 %C	1120 °C-15 min 90%N ₂ -10%H ₂ ,SH	7.03	963	0.9	-	-	[17]
Fe-0.5Mo-4Ni-1.5Cu	6	Fe prealloyed with Mo, Ni and Cu diffusion-bonded, 0.6 %C	1120 °C-30 min 90%N ₂ -10%H ₂ ,Q&T	-	900	-	35	17	[18]
Fe-1.4Cr-0.8Mo-1Ni-1Cu	4.2	Elemental mix 0.8 %C	1120 °C-30 min 90%N ₂ -10%H ₂ ,SH	7.05	948	0.95	35	15.3	[15]
Fe-1.2Mo-1.4Ni-0.4Mn-1Cu	4	Prealloyed powder, admixed Cu, 0.7 %C	1120 °C-15 min 90%N ₂ -10%H ₂ ,SH	7.00	945	0.8	-	-	[17]

This low-cost approach, that aims higher properties at lower production cost, has also been pursued through the introduction of the alloying elements in the form of a master alloy. A master alloy is a powder with high concentration of alloying elements which is admixed to a base powder to achieve the required chemical composition, microstructure and properties after sintering.

Compared to prealloyed or diffusion-alloyed powders, the introduction of the alloying elements in a master alloy presents several advantages, which are summarized below:

- It is possible to improve the properties of the steels, since compressibility of the base powders is not affected and diffusivity problems can be diminished.
- The chemical composition of the master alloy can be easily designed to fulfill any specific requirement as well the final composition of the steel through careful selection of the master alloy addition.
- The introduction of oxygen-sensitive alloying elements such as Mn or Si is possible in the form of a master alloy, since their chemical activity is considerably reduced when they are combined with elements with low affinity for oxygen.
- The formation of a liquid phase to enhance the sintering process can be promoted if the master alloy composition is designed to have an adequate low-melting point.

The potential improvements offered by a master alloy have stimulated extensive research activity on the topic, see Figure I-1. First approach to the master alloy concept was made in the 70s, when cast and milled alloys based on complex carbides (MCM, MVM, MM alloys) were developed [19-22]. Although they produced excessive tool wear due to the high hardness of these powders and were definitely abandoned in 1990, they set the basis of the current master alloy powders. They proved the feasibility of introducing high oxygen-sensitive elements and the benefits that forming a transient liquid phase during sintering has on diffusion distances and transport mechanisms.

Further expansion in this field came from using atomization as the production method for these alloys in the 90s. The successful development in 2006 of the Fe-Cr-Mn master alloy by kerosene atomization gave a boost to this alloying

technique [23, 24], and from this moment numerous investigations have dealt with new master alloy designs.

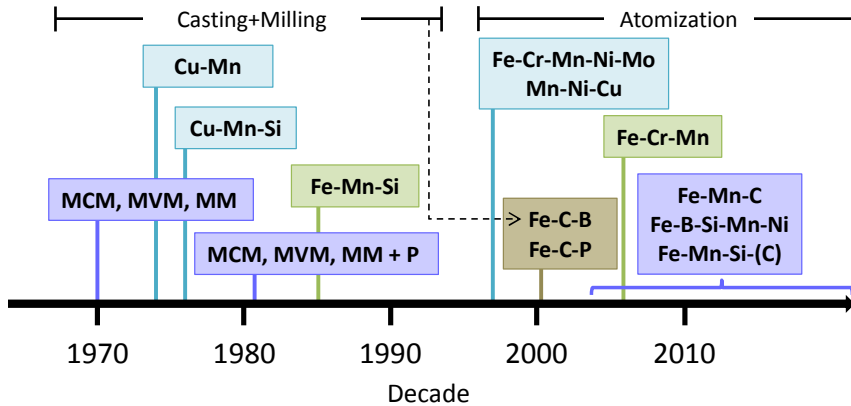


Figure I-1. Time scheme showing the developed master alloy compositions

One of the driving forces of these last decades has been the use of computer assisted tools in the design step of the master alloy, which has allowed the development of master alloys with specific properties. In particular, to provide a liquid phase with the required properties during sintering. Fe-Mn-C [25-28] and Fe-Mn-Si(-C) [29-32] master alloys have been recently tailored with these purposes. But the design possibilities in this field are extensive. For instance, the combination of traditional alloying elements with elements of high affinity for oxygen has not been explored yet in detail, which can be a very commercially-interesting way to obtain competitive lean steels.

However, it should be noted that although sintering in the presence of a liquid phase enables faster sintering mechanisms, also entails new challenges related to the dimensional stability, the formation of secondary porosity or reactivity between the phases. These phenomena should be carefully analyzed for the successful manufacturing of PM steels.

All the above highlights that the design of master alloy composition with a suitable melting point to promote liquid phase formation during sintering is a potential cost-effective means of improving current PM steels. However, it is essential to understand the key parameters controlling the behavior of the liquid phase and till which extent they control the sintering process. Through this careful study it would be possible to establish a reliable methodology to develop steels with customized properties.

REFERENCES

1. M. Campos, L. Blanco, J. Sicre-Artalejo and J.M. Torralba, *Aceros de baja aleación y alto rendimiento*. Revista de Metalurgia, 2008. vol. 44 (1): pp. 5-12.
2. H. Danninger, *New material systems and manufacturing techniques for high strength sintered precision parts*, in *Materials Science Forum*. 2003. pp. 115-122.
3. U. Engström, C. Larsson and R. Frykholm. *Cost effective material for heat treated gear applications*. in *EuroPM 2011: Congress & Exhibition, Barcelona, Spain, EPMA*. 2011.
4. P. García, M. Campos and J.M. Torralba, *Dimensional consistency achieved in high-performance synchronizing hubs*. Revista de Metalurgia, 2013. vol. 49 (1): pp. 55-64.
5. P. Lindskog, *The future of ferrous PM in Europe*. Powder Metallurgy, 2004. vol. 47 (1): pp. 6-9.
6. K. Narasimhan, *Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy*. Materials Chemistry and Physics, 2001. vol. 67 (1): pp. 56-65.
7. J. Tengzelius. *Advances in Steel Powders for High Performance PM Parts*. in *Powder Metallurgy Conference, PMA Asia 2005, Shanghai*. 2005.
8. J.M. Torralba and M. Campos, *Toward high performance in Powder Metallurgy*. Revista de Metalurgia, 2014. vol. 50 (2).
9. J.M. Torralba, R. De Oro and M. Campos. *From sintered iron to high performance PM steels*. in *Materials science forum*. 2011: Trans Tech Publ.
10. H. Danninger, R. Pöttschacher, S. Bradac, A. Šalák and J. Seyrkammer, *Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders*. Powder Metallurgy, 2005. vol. 48 (1): pp. 23-32.
11. Höganäs, *Iron and steel powders for sintered components. Product data handbook: powder grades & sintered properties*. 2002, Höganäs, Sweden: Höganäs AB.
12. R. Frykholm and S. Bengtsson. *New alloy designed for heat treated applications*. in *World PM 2012: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Yokohama, Japan, EPMA*. 2012.
13. N. Nandivada, D. Milligan, A. Klekovkin, Y. Takeda and Y. Yu. *Performance characteristics of a newly developed cost-effective Cr-Ni prealloyed steel designed to replace Fe-Ni Steels*. in *World PM 2008: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Washington, DC, MPIF*. 2008.
14. O. Bergman and R. Frykholm. *Cost-effective lean alloy grade for high performance PM applications*. in *World PM 2014: World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Orlando, MPIF*. 2014.

15. S. Bueno, S. Saccarola, A. Karuppanagounder, A. Veiga, S. Sainz and F. Castro, *Lean Cr-containing powders for obtaining high performance PM steel grades*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (2): pp. 92-94.
16. P. Sokolowski and B. Lindsley, *Leaner alloys for the PM industry*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (2): pp. 84-87.
17. P. Sokolowski, B. Lindsley and F. Hanejko. *Introduction of a new sinter-hardening PM steel in World PM 2008: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Washington, DC, MPIF. 2008.*
18. R. Warzel, A. Klekovkin and S. Luk. *Lean diffusion alloyed steel for heat treated applications*. in *PowderMet 2010 - MPIF/APMI International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Ft. Lauderdale, MPIF. 2010.*
19. S. Banerjee, V. Gemenetzis and F. Thümmeler, *Liquid phase formation during sintering of low alloyed steels with carbide base master alloy additions*. Powder Metallurgy, 1980. vol. 3: pp. 126-129.
20. S. Banerjee, G. Schlieper, F. Thümmeler and G. Zapf, *New results in the master alloy concept for high strength sintered steels*. Progress in Powder Metallurgy, 1980. vol. 13: pp. 143-157.
21. G. Hoffmann and K. Dalal, *Development and present situation of low alloyed PM steels using MCM and MVM master alloys*. PMI. Powder metallurgy international, 1979. vol. 11 (4): pp. 177-180.
22. G. Schlieper and F. Thuemmler, *High strength heat-treatable sintered steels containing manganese, chromium, vanadium and molybdenum*. PMI. Powder metallurgy international, 1979. vol. 11 (4): pp. 172-176.
23. P. Beiss. *Alloy cost optimization of high strength Mn-Cr-Mo steels with kerosene-atomized master alloy*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials-2006, San Diego, CA, MPIF. 2006.*
24. P. Beiss and R. Wassenberg. *Cr-Mn-Mo-alloyed high performance steel via kerosene atomized master alloy*. in *EuroPM 2005: Congress & Exhibition, Prague, Czech Republic, EPMA. 2005.*
25. F. Castro, S. Sainz, A. Veiga and P. Ortiz. *The master alloy concept and its consequences*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials-2012, Nashville, MPIF. 2012.*
26. F. Castro, M. Sarasola, S. Sainz and T. Gómez-Acebo, *Processing routes for obtaining novel high performance Mn-containing PM steels*, in *Materials Science Forum. 2007. pp. 705-708.*
27. S. Sainz, V. Martinez, M. Dougan, F. Baumgaertner and F. Castro. *Sinterability, hardenability and mechanical properties of Mn-containing PM steels through the use of a specially designed Fe-Mn-C master alloy*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials 2006, San Diego, CA, MPIF. 2006.*
28. A. Veiga and F. Castro. *Master alloys for high strength PM steels*. in *World PM 2012: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Yokohama, Japan, EPMA. 2012.*

29. R. Oro, M. Campos and J. Torraba, *Lean sintered steels obtained through the master alloy route: mechanical properties* Powder Metallurgy Progress, 2012. vol. 12 (3): pp. 159-167.
30. R. Oro, M. Campos and J. Torralba. *New alloying systems for PM-steels: opportunities for the Mn-Si master alloys.* in *EuroPM 2013: Congress & Exhibition, Göteborg, EPMA.* 2013.
31. R. Oro, M. Campos and J.M. Torralba, *Study of high temperature wetting and infiltration for optimising liquid phase sintering in low alloy steels.* Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (3): pp. 180-190.
32. R. Oro, M. Campos, J.M. Torralba and C. Capdevila, *Lean alloys in PM: From design to sintering performance.* Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (4): pp. 294-301.



Aim of the study

2

The main objective of this study is the **development of new master alloy compositions based on the Cu-Ni-Si system to modify iron base systems through the formation of a liquid phase with specific properties** during sintering. Optimization not only of the composition but the behavior of the liquid during sintering is the focus of interest to develop modified lean steels with optimized alloy contents presenting competitive dimensional stability and mechanical behavior.

The main challenge lies on modifying and optimizing the properties of liquid Cu through the introduction of alloying elements in the system that promote liquid phase formation below the most common sintering temperatures of steels (1120 y 1250 °C). This liquid should serve as an effective alloying carrier and, at the same time, contribute to improve dimensional stability of the steel.

Ni and Si have been proposed as alloying candidates together with Cu in order to achieve three main benefits:

- ✓ An uniform distribution of the alloying elements in the steel through the liquid phase. Cu is an excellent candidate to act as a transport channel since it presents an excellent distribution and penetration capacity.
- ✓ A suitable interaction between the elements in order to reduce the limitations of each individual alloying element. The combination of Cu-Ni reduces the “swelling effect of Cu” and favors a more even distribution. Moreover the chemical activity of Si is reduced if it is introduced in a prealloyed powder.
- ✓ A liquid phase with good wetting behavior regardless the sintering conditions (if there is presence of reducing agents in the atmosphere or the steel). Si in the liquid may act as a reducing agent which reduces the sensitivity of the liquid to the sintering conditions.

Therefore, from the design step of the master alloys, it is pursued to get more knowledge about the features of the liquid and the interaction phenomena established between the liquid and the Fe base solid phase. This all is a key aspect to understand and better control the dimensional changes and the development of microstructure during sintering, and in turn, the mechanical behavior of the sintered component.

The aim of the study is accomplished through the following steps (see Figure II-1):

- Thermodynamic characterization of the Cu-Ni-Si system and validation of the liquid properties. The combination of software tools and experimental validation is used for determining master alloy composition with the required properties.
- Study of the parameters affecting the dimensional stability and development of microstructure of lean steels modified with Cu-Ni-Si master alloy additions through dilatometry runs.
- Investigation of the fracture behavior and mechanical properties of lean steels modified with minimized Cu-Ni-Si master alloy additions (below 4 wt.%).

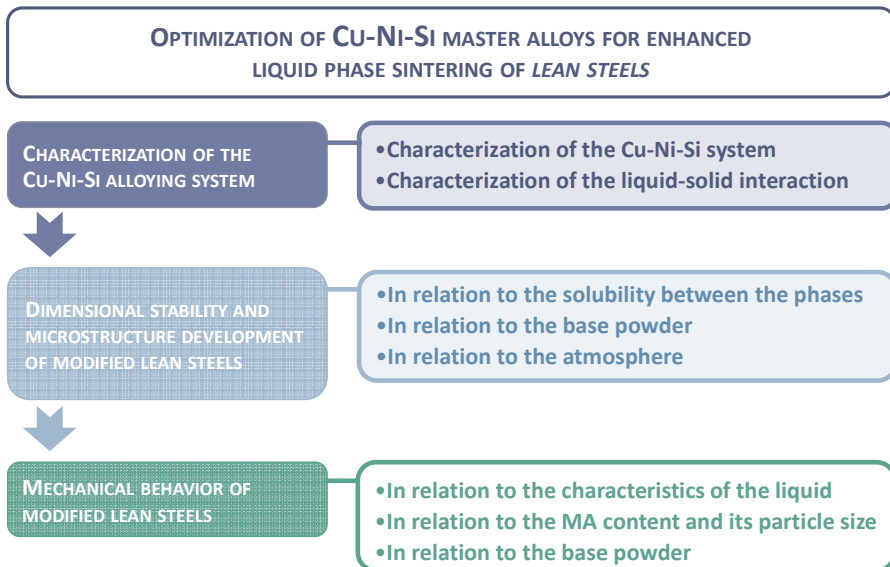


Figure II-1. Schematic diagram of steps performed to achieve final objective



Materials and experimental procedure

3.1. EXPERIMENTAL OUTLINE.....	268
3.2. MATERIALS.....	269
3.2.1. Base powders.....	269
3.2.2. Master alloy powders based on the Cu-Ni-Si system	270
3.3. DESIGN OF CU-NI-SI MASTER ALLOY COMPOSITIONS.....	271
3.3.1. Theoretical characterization with software tools.....	271
3.3.2. Processing and characterization of master alloy prototypes	274
3.3.3. Evaluation of wetting and infiltration capacity of the liquid phase on Fe base substrates.....	274
3.4. CONSOLIDATION OF STEELS MODIFIED WITH MASTER ALLOY ADDITIONS.....	278
3.4.1. Selections of steel compositions based on a statistics design.....	278
3.4.2. Mixing and pressing.....	279
3.4.3. Sintering.....	279
3.5. CHARACTERIZATION OF STEELS MODIFIED WITH MASTER ALLOY ADDITIONS	280
3.5.1. Density	280
3.5.2. Morphological analysis of the porosity	280
3.5.3. Dimensional change	281
3.5.4. Differential thermal analysis.....	281
3.5.5. Dilatometry experiments.....	281
3.5.6. Microscopy	282
3.5.7. Mechanical characterization	282
3.5.8. Tensile testing using micro-module.....	283
3.5.9. Evaluation of local plastic strain distribution	284
REFERENCES	285

3.1. EXPERIMENTAL OUTLINE

The experimental procedure is schematically represented in Figure III-1 and comprises two main stages.

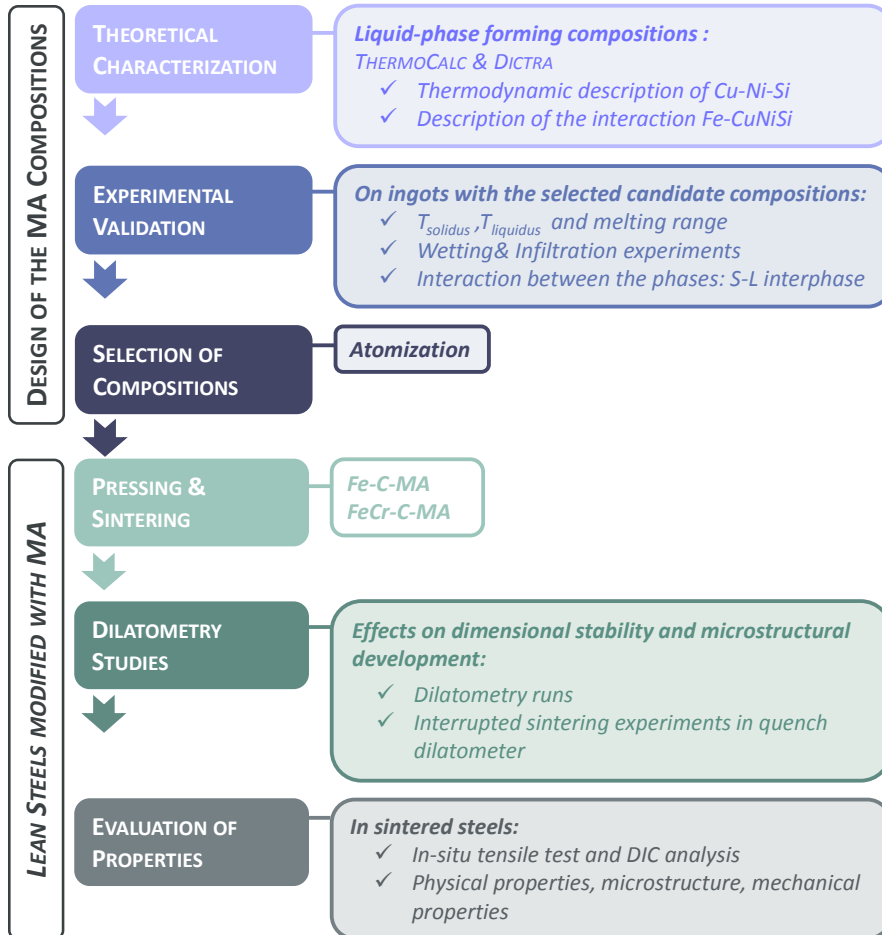


Figure III-1. Scheme of the experimental procedure

In the first part of the process, the design and selection of master alloy compositions with the required characteristics is carried out. The development of Cu-Ni-Si is based on a thermodynamic characterization of the master alloy system, the interaction between this system and Fe, and finally, an experimental validation of the properties of the liquid. The main results from this stage are presented in *Chapter 4*.

In the second part, processing of lean steels modified with Cu-Ni-Si additions is assessed through pressing and sintering. The study is focused on determining the effects on dimensional stability, microstructure development and mechanical behavior of these steels. *Chapter 5*, *Chapter 6* and *Chapter 7* present the analysis of these results.

3.2. MATERIALS

Sintered steels modified with master alloy additions have been obtained from the starting materials shown in Table III-1. Two water atomized Fe-base powders used as the major component are admixed with different additions of graphite, master alloy powders and lubricant. All the materials have been supplied by Höganäs AB, Sweden.

Table III-1. Starting materials used for the development of this work

FE BASE POWDERS			
Material	Commercial name	Description	Use
Fe	ASC 100.29	Water atomized iron powder	Base powder for sintered steels
Fe-1.8%Cr	Astaloy CrA	Water atomized steel powder prealloyed with 1.8 wt.% Cr	Base powder for sintered steels
ALLOYING SYSTEM AND ADDITIVES			
Material	Commercial name	Description	Use
Cu-Ni-Si	-	Master alloy developed in this work	Liquid-forming alloying system
Graphite	UF4	Natural graphite, Kropfmühl	Carbon source
Microwax	Lube E	Microwax	Compaction lubricant for

3.2.1. Base powders

The characteristics of plain iron powder (ASC 100.29, Höganäs AB Sweden) and Cr-prealloyed steel powder (Astaloy CrA, Höganäs AB Sweden) used as base powders in this investigation are presented in Table III-2.

Table III-2. Main characteristics of the base powder materials provided by Höganäs AB, Sweden [1]

Characteristics	ASC 100.29	Astaloy CrA
Composition (wt.%)	Fe	Fe-1.8%Cr
Apparent density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.98	2.85
Flow rate (g/50 s)	24	27
Particle size distribution d_{10} , d_{50} , d_{90} (μm)	36, 84, 127	36, 84, 184
Green density (600 MPa)	7.20	7.04
C, O (%)	<0.01, 0.08	-
Label	Fe	FeCr

3.2.2. Master alloy powders based on the Cu-Ni-Si system

The atomization of the selected master alloy compositions is performed in a pilot atomizer by Höganäs AB, Sweden. Water atomized MA powders were obtained from pure Cu, Ni and Si metals. The main atomizing parameters are shown in Table III-3.

Table III-3. Description of the atomizing parameters

Atomizing media	Water
Atomizing pressure	200 bar
Initial load	12 kg
Obtained load	10 kg
Temperature	1170, 1275 °C

The obtained MA powders exhibit a round morphology and were sieved according to the MPIF 05:1985 standard [2] below three different sizes: 75, 45 y 20 μm (see Figure III-2). Particle size distribution was measured by laser diffraction using a Mastersizer 2000 (Malvern Instrumets Ltd.) analyzer according to ISO 13320:2009 standard [3].

Since both master alloy present similar particle size distributions, during the discussions each sieved fraction of powders is labeled as $d_{90}\sim 20$, $d_{90}\sim 45$ y $d_{90}\sim 75$ μm .

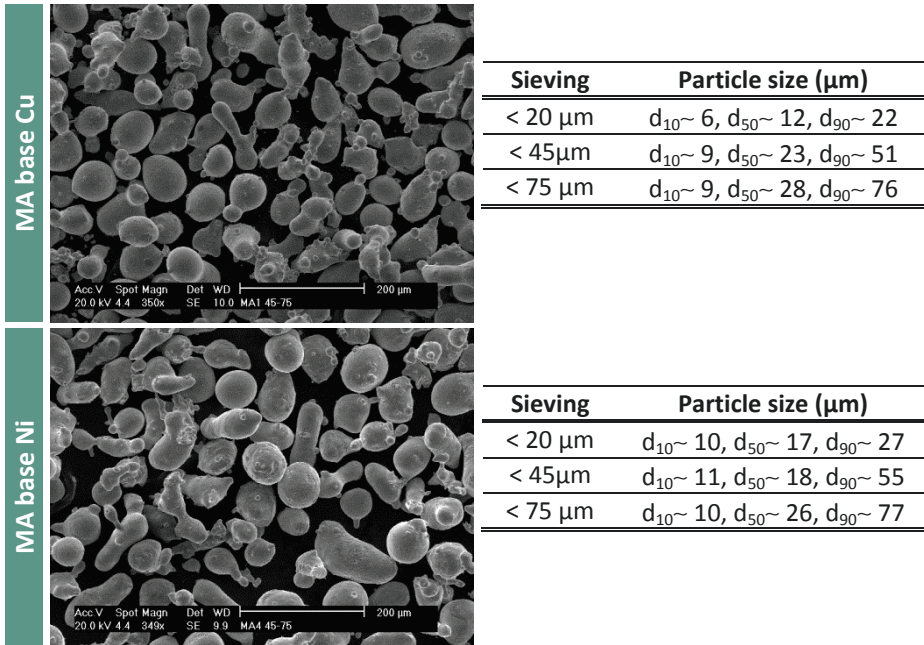


Figure III-2. SEM micrograph of the atomized MA powders (coarse fraction) and particle size distribution of each the considered sieved fractions

3.3. DESIGN OF CU-NI-SI MASTER ALLOY COMPOSITIONS

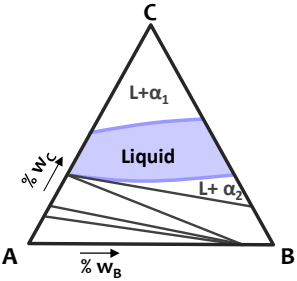
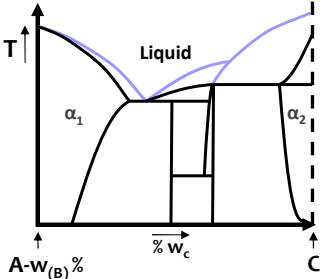
3.3.1. Theoretical characterization with software tools

3.3.1.1. Thermodynamic characterization of the Cu-Ni-Si system with ThermoCalc

The thermodynamic characterization of the Cu-Ni-Si system has been assessed with the ThermoCalc software with the SSOL4 database with aim of determining compositions with suitable thermal properties.

Considering the ternary Cu-Ni-Si system, two types of sections (see Table III-4) have been used for the identification of low-melting point compositions. Isothermal sections are performed at the sintering temperature or lightly below to determine areas of liquid at these temperatures and limit possible ranges of liquid compositions. A complementary scan of vertical sections (temperature-composition sections) is conducted on the selected areas with the aim of adjusting the melting range and evaluating the sensitivity of the system to a change in the composition. From these representations, potential candidates of master alloy compositions for liquid phase formation are selected.

Table III-4. Assessment of the Cu-Ni-Si ternary system through thermodynamic calculations with ThermoCalc software. Schematic representation of the sections performed in the ternary system

Sections		Purpose
Isothermal section of the A-B-C ternary system		<ul style="list-style-type: none"> Identify liquid areas slightly below the sintering Limit ranges of compositions for liquid formation
Vertical section Pseudo-binary diagram of the A-B-C system at fixed content of B		<ul style="list-style-type: none"> Taylor Tliquidus, Tsolidus and melting ranges of the compositions Evaluate the influence of a change in the alloying contents in these temperatures

3.3.1.2. Thermodynamic characterization of the Fe-CuNiSi system with ThermoCalc

ThermoCalc software has also been applied for assessing the interaction phenomena between the liquid (CuNiSi composition) and the solid (Fe). Pseudo-binary Fe-CuNiSi diagrams have been obtained to determine the solubility condition between the phases and thus identify the dissolutive character of the liquid phase.

3.3.1.3. Thermodynamic characterization of the Fe-CuNiSi system with DICTRA

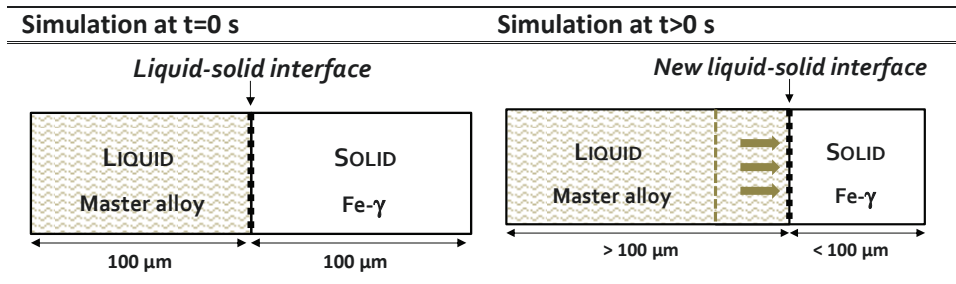
DICTRA (*Diffusion Controlled TRANSformations*) software allows the simulation of the kinetics of transformation and diffusion processes at high temperatures. This simulation tool is based on thermodynamic data provided by ThermoCalc and diffusion data obtained from the available mobility database [4, 5].

In this study, DICTRA has been used in the design step of the master alloy compositions to assess the interaction phenomena and its kinetics between the liquid and solid phase. Through these simulations it is possible to anticipate any

diffusion, dissolution or precipitation process occurring at the interface between the two phases.

To set out the liquid-solid system in the software, a unitary closed cell divided into two adjacent areas has been defined. The schematic representation of the cell is illustrated in Table III-5. The regions with a fixed length of 100 μm are defined as matrix and represent each of the phases in equilibrium at this temperature: the region on the left represents the liquid phase with the composition of the MA and the region on the right represents the solid Fe austenitic phase. A geometrical grid of 25 points per area is selected in order to yield a higher number of grid points close to the liquid-solid interface. From the scheme, it can be observed that at $t=0$ s the liquid-solid interface is set in between both areas, at 100 μm from the origin. At higher times ($t > 0$ s), the presence of intersolubility processes between the phases forces the movement of this interface.

Table III-5. Schematic representation of the liquid-solid system for DICTRA simulations of the interaction phenomena occurring at the interface between both phases



The simulations are carried out at different times between 0-10⁵ s and two temperatures, depending on the liquidus temperature of the selected composition. Compositions for liquid phase formation at low temperature are performed at 1120 °C while compositions for high temperature are performed at 1250 °C. SSOL5 and TCFe7 dynamic database together with the MOB2 mobility database are used for these simulations.

The following two representations were selected for analyzing the degree of the interaction phenomena:

- 1) The displacement of the liquid-solid interface with time as a result of dissolutive processes or precipitation of new solid phases in the interface.

- 2) The change in the composition of both areas (liquid and solid) as a consequence of diffusion processes from one area to the other.

3.3.2. Processing and characterization of master alloy prototypes

The candidate master alloy compositions selected from the thermodynamic and kinetics characterization were melted in the form of ingots. From the elemental mix of Cu, Ni and Si powders, discs were uniaxially pressed at 750 MPa and pre-sintered in a tube furnace at 700 °C during 30min in Ar atmosphere. Pre-sintered discs were melted in an arc electric furnace in He atmosphere to obtain the ingots with the desired compositions. Pre-sintering prevented from excessive powder losses during melting and assured a proper electrical conductivity through the sample. Melting was performed twice to assure complete homogenization in the ingot. Rapid cooling was performed with an external compressed air flow on the walls of the furnace.

The ingots were used to experimentally validate the thermal properties predicted by ThermoCalc and as drop formers in wetting and infiltration experiments.

3.3.2.1. Differential thermal analysis of the candidates

Differential thermal analysis (DTA) was performed in a TGA & DTA/DSC analyzer Setsys Evolution 1700 (Setaram, France) in order to experimentally determine the liquidus and solidus temperatures of the candidate compositions. The analysis have been performed with a 50 g sample cut from the ingots up to 1300 °C applying a heating and cooling rate of 10 °C·min⁻¹ in Ar atmosphere.

Since candidates compositions present a narrow melting range, the DTA curve will show an endothermic peak associated to the melting process [6]. T_{solidus} of the compositions is measured from the onset of the peak while T_{liquidus} corresponds of the peak temperature.

3.3.3. Evaluation of wetting and infiltration capacity of the liquid phase on Fe base substrates

3.3.3.1. Measuring equipment

The characterization of the wetting and distribution capacity of the liquid phase on iron is evaluated in a Drop Shape High Temperature Analyzer equipment (DSHAT, Krüss, Germany) coupled with digital image analysis [7]. The

measurements are conducted at high temperatures (up to 1250 °C) based on the classic sessile drop technique [8-11].

The equipment is schematically represented in Figure III-3. It consists of a tubular furnace with an observation window which is connected to a computer-assisted system that allows real-time monitoring of the melting process and spreading on the substrate through successive image snaps. The samples used in these experiments consist of a solid drop former with the composition of the selected MA (that eventually melts with temperature) placed on an iron substrate. The drop-substrate pair is placed on an alumina plate, in which thermocouple is embedded so temperature is measured beneath the sample, see Figure III-3. A dew-point meter is coupled in the gas output system.

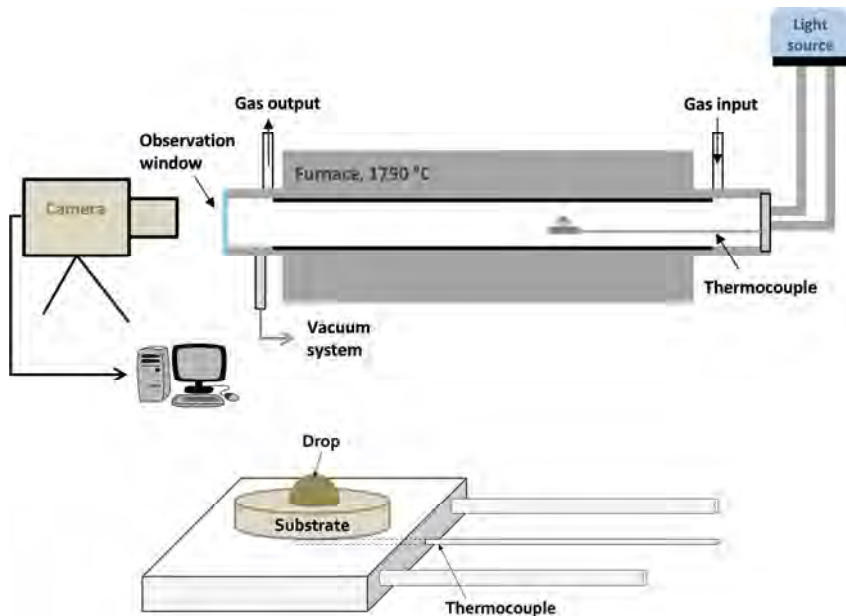


Figure III-3. Scheme of the equipment used for wetting and infiltration experiments. A detail of the drop-substrate disposition is shown (adapted from [12])

3.3.3.2. Materials and experiments

The experiments were carried out under continuous heating up to the sintering temperature at which each of the candidates has been specifically designed for (either 1120 or 1250 °C). The general parameters are reflected in Table III-6 and the drop former compositions in Table III-7.

Table III-6. General parameters of the wetting and infiltration experiments

Atmosphere	Ar, 95%N ₂ -5%H ₂
Dew-point	between -21 y -19 °C
Pressure	1 bar
Heating rate	between 25- 800 °C→ 10 °C·min ⁻¹ between 800 °C-T _{sintering} → 5 °C·min ⁻¹

Table III-7. Characteristics of the alloys used as drop formers

Composition, wt.%	Description	Preparation of the drop former
Cu-4Si	Melted ingots	▪ Cutting of 40 mg from the melted ingot
Cu-Ni-Si prototypes		▪ Ultrasonic cleaning

1. Wetting experiments on wrought substrates

Wetting experiments were carried out to evaluate wettability of the designed liquid phases on Fe base substrates under different conditions. Different wrought substrates and atmospheres were selected for this purpose, see Table III- 8. Conventional metallographic preparation through grinding and polishing (0.3 µm alumina) [13] was carried out on the surface in contact with the liquid to obtain a smooth surface.

Figure III-4 presents a collection of images showing drop shape evolution during a wetting process. It can be observed that the first moments the process correspond to melting of the drop and once the drop has completely formed contact angle values between the drop and the substrate (Figure III-4.b and c) can be measured.

Table III- 8. Characteristics of the substrates and atmospheres used for wetting experiments

SUBSTRATES		ATMOSPHERE
Composition, wt.%	Description	
Fe	Plain Fe plate Grade EFP (Cometal SA)	
Fe-0.5C	Wrought steel UNE F1150	▪ Ar
Fe-17Cr-10Ni-2Mo-1.4Mn	Wrought stainless steel SAE-AISI 316L (Roldan SA, ACERINOX)	▪ 95%N ₂ -5%H ₂

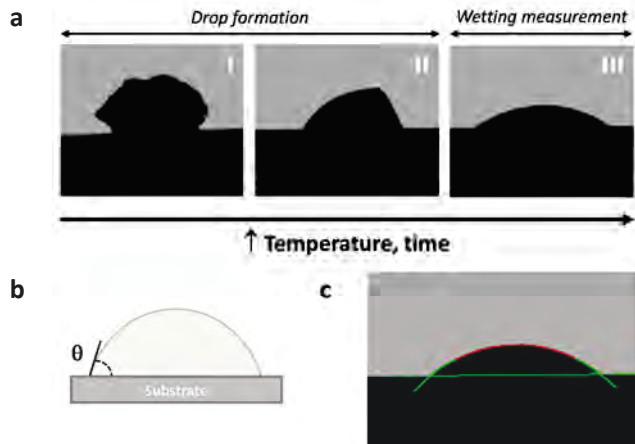


Figure III-4. (a) Evolution of the drop shape during a wetting experiment and (b,c) measurement of the contact angle between the liquid and the solid

II. Infiltration experiments on porous substrates

Infiltration experiments were specifically designed to measure the distribution capacity of the liquid through the pore channels present in the substrate. Fe base substrates in the green state were used for this purpose, see Table III-9. Pressing of the substrates was performed at 750 MPa and the infiltration experiments were performed in 95%N₂-5%H₂ atmosphere.

Table III-9. Characteristics of the porous substrates used for infiltration experiments

Composition, wt.%	Description	Density* and open porosity
Fe	Water atomized Fe powder, grade ASC 100.29 (Höganäs AB, Sweden)	$\rho_v = 7.28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $P_{\text{open}} = 8.6 \%$
Fe-0.5C	Water atomized Fe powder, grade ASC 100.29 (Höganäs AB, Sweden) UF4 graphite (Kropfmühl)	$\rho_v = 7.23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $P_{\text{open}} = 8.3 \%$
Fe-1.8Cr	Water atomized steel powder prealloyed with Cr, grade Astaloy CrA (Höganäs AB)	$\rho_v = 7.16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $P_{\text{open}} = 9.2 \%$

* Density has been calculated according to the MPIF 42:1986 standard [14]

The infiltration process of the liquid into the substrate is measured from the decrease of the drop height with time, see scheme from Figure III-5. The height is normalized according to the following expression:

$$h_{\text{normalized}} = \frac{h}{h_0} \quad (3.1)$$

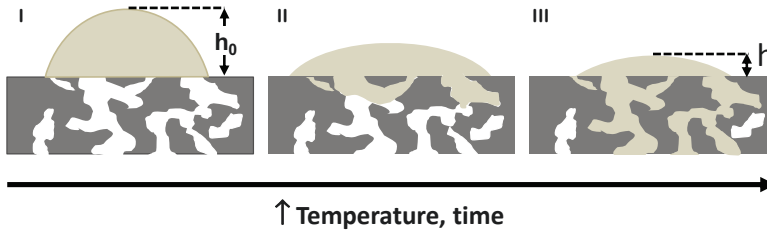


Figure III-5. Schematic representation of the infiltration process in a porous substrate

3.3.3.3. Characterization of the drop-substrate sample cross-section

After the experiment, the characterization of the cross-section of each drop-substrate sample is carried out to evaluate the nature of the interaction between the phases (inert dissolutive or reactive). The cross-section was prepared through the standard metallographic procedure up to 0.3 μm alumina polishing [13] and analyzed with:

- ✓ Light optical microscopy, using an optical microscope coupled to a high resolution camera Olympus GX71.
- ✓ Scanning Electron Microscopy, using a Philips XL-30 microscope with an Energy Dispersive X-ray analyzer EDX DX-4 connected to it to make quantitative elemental analysis.

3.4. CONSOLIDATION OF STEELS MODIFIED WITH MASTER ALLOY ADDITIONS

Different steel compositions have been developed in this study, which have been specified at the beginning of each chapter. The materials for mechanical evaluation were obtained through an experimental design and the rest of materials contained MA and carbon additions below 4 and 0.7 wt.% respectively.

3.4.1. Selections of steel compositions based on a statistics design

Steel compositions selected for evaluating the mechanical performance (Chapter 7) have been selected through a *Design of Experiments* (DOE). This experimental plan allows to study the effect of one factor on different response variables, as well as the combined effect of the factors that have been selected.

It is intended to study the influence of three factors (which are varied in three different levels, see Table III-10) on the physical and mechanical properties of the steels. In particular, it is aimed to know the effect of varying the amount of alloying content (MA and carbon) and the MA particle size.

Table III-10. Selected factors and levels in the *Design of Experiments*

Factor	Level		
	Level 1	Level 2	Level 3
Ma content (wt.%)	1%	2%	4%
C content (wt.%)	0.25%	0.47%	0.75%
MA particle size (μm)	$d_{90} \sim 20 \mu\text{m}$	$d_{90} \sim 45 \mu\text{m}$	$d_{90} \sim 75 \mu\text{m}$

The experimental plan has been adjusted to a fractional factorial design of three factors with three levels to optimize the total amount of experiments.

3.4.2. Mixing and pressing

The mixtures are uniaxially pressed at 600 MPa. Except for the dilatometry samples, 0.6 wt% lubricant was added to the mix.

3.4.3. Sintering

Sintering was performed in semi-industrial conditions in a belt furnace (at Höganäs AB, Sweden) in 95%N₂-5%H₂ atmosphere at 1120 or 1250 °C depending on the admixed master alloy powder and the isothermal sintering time was 30 min. A 0.8 °C/s cooling rate was applied in all cases.

3.4.2.1. Sinter-hardening

Forced cooling using N₂ as a quenching agent was applied in a selection of modified Cr-alloyed compositions. Sinter-hardening could only be carried out from 1120 °C. For this reason, compositions designed for sintering at high temperature underwent a double sintering process: sintering at 1250 °C for 30 min and reheating up to 1120 °C to be rapidly cooled from this temperature.

The cooling rate was estimated from the obtained experimental curve. It was linearized between the 900 and 300 °C range, where ferrite-pearlite to bainite-martensite transformation occur and therefore it is considered the most critical range of temperatures for hardening. According to the following expression, the applied cooling rate was 1.8 °C·s⁻¹:

$$\text{Cooling rate } [^{\circ}\text{C}/\text{s}] = \frac{\Delta T_{900-300\text{ }^{\circ}\text{C}} [^{\circ}\text{C}]}{\Delta t_{900-300\text{ }^{\circ}\text{C}} [\text{s}]} \quad (3.2)$$

3.5. CHARACTERIZATION OF STEELS MODIFIED WITH MASTER ALLOY ADDITIONS

3.5.1. Density

Green and sintered density is determined using the Archimedes principle according to the MPIF 42:1986 standard [14]. Samples were impregnated with a spray sealant (commercial sealant RS. 569-37) to measure the weight in air and immersed in water:

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{water}}} \cdot \rho_{\text{water}} \quad (3.3)$$

where m_{air} represents the weight in air, m_{water} the weight in water y $\rho_{\text{water}} = 0.998$ at 23 °C.

An helium pycnometer AccuPyc 1330 (Micromeritics) was used to calculate the amount of closed porosity as:

$$P_{\text{closed}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{pycnometer}}}{\rho_{\text{theoretical}}}\right) \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (3.4)$$

where $\rho_{\text{pycnometer}}$ is the value of the pycnometer density and $\rho_{\text{theoretical}}$ is the theoretical density which represents the free-pore density of the material and have been calculated through the rule of mixtures.

3.5.2. Morphological analysis of the porosity

Morphological characteristics of the porosity were analyzed through image analysis using Image J software. Binarized images of the non-etched microstructure were used to measure over 2000 pores per sample. Three geometrical parameters were analyzed: area, F_{shape} and F_{circle} (see Table III-11) and mean values were calculated for the whole population of pores and for the biggest fraction (secondary pores with area bigger than 450 μm^2 related to MA particles with an equivalent diameter larger than 24 μm).

Table III-11. Geometrical parameters of the pore

Parameter	Label	Description
Area	A	Cross-section of the pore
Shape factor	F_{shape}	Elongation (elliptical def $F_{\text{forma}} = \frac{D_{\text{min}}}{D_{\text{max}}}$
Circle factor	F_{circle}	Irregularity of the pore ρ $F_{\text{circulo}} = \frac{4\pi A}{P^2}$

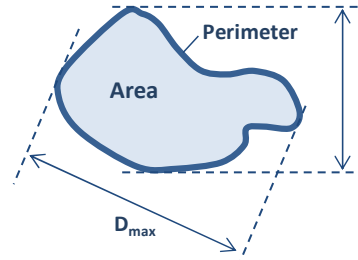


Figure III-6. Scheme of the parameters measured in a pore

3.5.3. Dimensional change

Dimensional change between the green and the sintered state was measured according to the UNE-EN 24492:1999 standard [15]:

$$DC (\%) = \frac{L_{\text{sintered}} - L_{\text{green}}}{L_{\text{green}}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

where L_{sintered} and L_{green} are the length of the sintered and the green sample respectively.

3.5.4. Differential thermal analysis

A Netzsch STA 449 analyzer was used for measuring the solidus and liquidus temperatures of the atomized mater alloys when admixed to Fe and Cr-alloyed compositions. Heating was applied up to 1300 °C in Ar applying a heating and cooling rate of 20 °C·min⁻¹.

3.5.5. Dilatometry experiments

Two types of experiments on green Fe and Cr-alloyed compositions containing 0.7 wt.% carbon and 2 wt.% master alloy addition were carried out with different purposes:

1. Interrupted sintering experiments

Specific interrupted sintering experiments were designed for tracking the behavior of the liquid phase at different stages of sintering using an induction quench dilatometer BAHR DIL 895 A/D.

The mixtures were uniaxially pressed at 600 MPa into cylindrical bars of 6mm diameter and 10mm length. These green samples contain 0.6 wt.% lubricant that was removed during a previous de-lubrication step at 600 °C for 30 min under N₂

atmosphere in a laboratory tube furnace. The specimens were introduced in the dilatometer and heated at $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under a static Ar atmosphere up to the selected sintering temperatures and subsequently quenched with an Ar flow to room temperature at a rate of $\sim 80^{\circ}\text{C}/\text{s}$. The stages were set at intermediate temperatures between the solidus temperature of the master alloy (when liquid formation starts) and the sintered temperature. This allowed to evaluate the impact of the liquid phase formation on the dimensional stability and the microstructural development of the steels.

II. Dilatometry runs

A Netzsch DIL 402 C was used to measure the dimensional changes of the modified Fe and Cr-alloyed compositions during the whole sintering cycle under different conditions. Green parts were pressed at 600 MPa into 55x10x6 cm impact test bars, using die wall lubrication. Additional Fe-0.7C and Fe-1.8Cr-0.7C (wt.%) specimens with no MA addition were also pressed to be used as a reference system. With the aim of studying the effect of the atmosphere, the dilatometry runs were performed in Ar, 90%N₂-10%H₂ and pure H₂, following the same thermal cycle, heating up to at 1300 °C, a holding period of 1h and applying a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating and cooling rate.

3.5.6. Microscopy

Metallographic characterization of the sintered steels was performed by optical microscopy using an optical microscope coupled to a high resolution camera Olympus GX71. The samples were prepared through the standard metallographic procedure [13] and etched with Nital solution 2 %.

Fracture surfaces were analyzed with a scanning electron microscope Philips XL-30.

3.5.7. Mechanical characterization

Mechanical properties of steels designed through the DOE are validated with normalized specimens, see Table III-12.

Table III-12. Standards followed for mechanical testing of the DOE sintered steels

Property	Standard	Reference
Hardness Vickers HV10	UNE-EN ISO 6507-1:2006	[16]
Tensile test	UNE-EN ISO 10002-1:2002	[17]
Charpy test	UNE-EN ISO 25754:1999	[18]

3.5.8. Tensile testing using micro-module

Tensile test was performed using a micro-module using a Kammrath&Weiss tensile-compression module, which has been incorporated into the SEM cavity to perform in-situ mechanical testing. With these experiments it was pursued to analyze the contribution of microstructural aspects (phases and porosity) to the fracture behavior of steels containing master alloy powders. A variety of compositions is considered for obtaining steels with different microstructures. Table III-11 summarizes the compositions and processing conditions of the sintered steels.

Table III-13. Compositions and processing conditions of the tested sintered steels

Nominal composition, wt.%	Fe-0.47C-1MA y Fe-1.8Cr-0.47C-2MA
Pressing	600 MPa into discs
Sintering	Temperature and time: 1120 o 1250 °C, 30min Atmosphere: 95%N ₂ -5%H ₂ Cooling rates: 0.8 y 1.8°C·s ⁻¹

Micro-samples with the dimensions shown in Figure III-7 were electrodischarge-machined from the center of the sintered discs, in the perpendicular direction to the pressing direction. The central part of the gauge section has been reduced to 1 mm in order to more easily identify sites of crack nucleation and propagation.

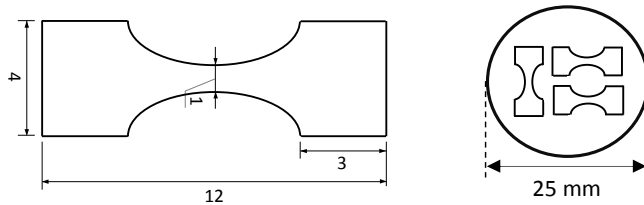


Figure III-7. Schematic representation of the micro-samples and the disposition in the sintered discs from where they are electrodischarge-machined

Different types of experiments were carried out with different purposes:

- ✓ Ex-situ tensile test to obtain the mechanical performance of the steels and serve as a guide for in-situ analysis
- ✓ In-situ tensile test to monitor damage evolution and plastic strain distribution

In all cases, loading was performed at room temperature at a strain rate of 10^{-3} s^{-1} and stress-strain curves were produced after each experiment.

In-situ analysis of crack initiation and propagation was performed through tensile test inside the SEM. Etched samples were gripped in the module and placed inside a SEM Zeiss EVO MA15. Loading was periodically interrupted at different global strain levels to take images of the microstructural changes occurring at the center of the gauge section.

3.5.9. Evaluation of local plastic strain distribution

For the evaluation of local strain distribution in-situ tensile test are specifically designed. Above the yield point of the steel, loading was periodically interrupted at different strain levels and samples were unloaded. After each unloading (when full elastic recovery is ensured), SEM images were taken from the central area of the deformed specimens.

The sequence of images with different deformation levels were uploaded into the Vic-2D 2009 Digital Image Correlation software (VicSNAP, Correlated Solutions Inc.) [19] for full-field strain analysis and generation of deformation maps.

Digital Image Correlation (DIC) is a non-contacting optical technique well suited for measuring strain fields on the surface of a specimen submitted to different stages of deformation. With the DIC software it is possible to set a reference pattern (based on microstructural features) on the surface of the first non-deformed SEM image whose displacement is tracked on the subsequent SEM deformed images and compared to the initial reference position, see Figure III-8. Strain maps are obtained correlating the displacements [20, 21]. Resolution and definition of the SEM images are crucial for accurate analysis, but other facts such as the distance between the inspected area and the fracture surface or the size of the selected area may also condition measured strain values and the reliability of the results. In this work, micrographs covering an area of $400 \times 600 \mu\text{m}^2$ were used in the sites where final fracture occurs.

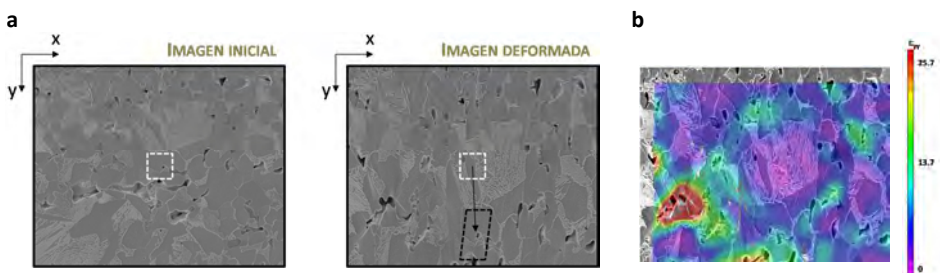


Figure III-8. Representative explanation of the working principle of the DIC technique

REFERENCES

1. Höganäs, *Iron and steel powders for sintered components. Product data handbook: powder grades & sintered properties*. 2002, Höganäs, Sweden: Höganäs AB.
2. MPIF 05:1985, *Determination of sieve analysis of metal powders*. 1985.
3. ISO 13320:2009. *Particle size analysis. Laser diffraction methods*. 2009.
4. J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi and B. Sundman, *Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science*. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2002. vol. 26 (2): pp. 273-312.
5. P. Shi, A. Engström, L. Höglund, B. Sundman and J. Ågren, *Thermo-calc and DICTRA enhance materials design and processing*, in *Materials Science Forum*. 2005. pp. 3339-3346.
6. W. Banda, G.A. Georgalli, C. Lang and J.J. Eksteen, *Liquidus temperature determination of the Fe-Co-Cu system in the Fe-rich corner by thermal analysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. vol. 461 (1-2): pp. 178-182.
7. Kruss: <http://www.kruss.de/products/contact-angle/drop-shape-analyzer-dsah2/>. [cited 2014, 15.07.2014].
8. N. Eustathopoulos, M.G. Nicolas and B. Drevet, *Wettability at high temperatures*. 1999: Pergamon Materials Series.
9. N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone and K. Nogi, *Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature*. Journal of Materials Science, 2005. vol. 40 (9-10): pp. 2271-2280.
10. N. Sobczak, A. Kudyba, R. Nowak, W. Radziwill and K. Pietrzak, *Factors affecting wettability and bond strength of solder joint couples*. Pure and Applied Chemistry, 2007. vol. 79 (10): pp. 1755-1769.
11. N. Sobczak, M. Singh and R. Asthana, *High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems- Some methodological issues*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. vol. 9 (4-5): pp. 241-253.
12. R. Oro, M. Campos and J.M. Torralba, *Study of high temperature wetting and infiltration for optimising liquid phase sintering in low alloy steels*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (3): pp. 180-190.
13. *Metallography of Powder Metallurgy Materials*, in *ASM Handbook, Volume 07 - Powder Metal Technologies and Applications*. 1998, American Society for Metals International. p. 719-748.
14. MPIF 42:1985, *Determination of density of compacted or sintered metal powder products*. 1986.
15. UNE-EN 24492:1999, *Polvos metálicos, con exclusión de los polvos para metal duro. Determinación de la variación dimensional asociada con la compactación y sinterización. (ISO 4492:1985)*. 1999.
16. UNE-EN ISO 6507-1:2006, *Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers (ISO 6507-1:2005)*. 2006.

17. UNE-EN 10002-1:2002, *Materiales metálicos. Ensayos de tracción (ISO 6892-1:2009)*. 2002.
18. UNE-EN 25754:1999, *Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Probeta sin entalla para ensayo de impacto (ISO 5754:1978)*. 1999.
19. *Correlated Solutions*: <http://www.correlatedsolutions.com/vic-2d/>. [cited 2014, 18.07.2014].
20. L.P. Canal, C. González, J.M. Molina-Aldareguía, J. Segurado and J. Llorca, *Application of digital image correlation at the microscale in fiber-reinforced composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012. vol. 43 (10): pp. 1630-1638.
21. M. Eskandari, A. Zarei-Hanzaki, M. Yadegari, N. Soltani and A. Asghari, *In situ identification of elastic-plastic strain distribution in a microalloyed transformation induced plasticity steel using digital image correlation*. Optics and Lasers in Engineering, 2014. vol. 54: pp. 79-87.



Design of Cu-Ni-Si master alloy compositions

4.1. CHARACTERIZATION OF THE CU-NI-SI TERNARY SYSTEM.....	288
4.1.1. Thermodynamic study of the Cu-Ni-Si system	289
4.1.2. Experimental validation of thermal data on selected compositions....	296
4.2. CHARACTERIZATION OF THE SOLID-LIQUID SYSTEM: INTERACTION BETWEEN THE PHASES	298
4.2.1. Thermodynamic study of the solid (Fe)-liquid (LP) system	299
4.2.2. Kinetic study of the solid (Fe)-liquid (LP) system.....	300
4.2.3. Wettability of the liquid phases.....	303
4.2.4. Infiltration capacity of the liquid phases	310
4.3. SELECTION OF MASTER ALLOY COMPOSITIONS	313
REFERENCES	314

In the first part of the investigation it is aimed to design master alloy compositions based on the Cu-Ni-Si alloying system that promote liquid phase formation with adequate properties at the required temperatures, below the most common sintering temperatures of steels.

Over the last few decades, a systematic search of low-melting point alloys has been proposed as a high potential tool for designing new master alloy compositions with tailored properties. It is based on a methodology that combines a thermodynamic study of the alloying system with an experimental validation of the properties of the liquid phase. Up to now, Mn and Mn-Si containing master alloy formulations have been successfully developed [1-4].

Taking as a starting point this methodology, the design step of the Cu-Ni-Si master alloys comprises two main aspects:

- ***The study of the Cu-Ni-Si alloying system.*** A thermodynamic characterization of the system is carried out with ThermoCalc software in order to identify compositions with specific thermal properties.
- ***The characterization of the interaction between the solid (Fe) and the liquid phase (master alloy).*** Different aspects related to the interaction between the phases such as the solubility condition, wettability of the liquid on the solid and the liquid distribution capacity are analyzed. Theoretical calculations (based on ThermoCalc and DICTRA calculations) are complemented with the experimental evaluation of the liquid properties.

4.1. CHARACTERIZATION OF THE CU-NI-SI TERNARY SYSTEM

The main target of this research work is to design new low-melting point master alloy compositions to modify steels in order to obtain competitive density levels, dimensional stability and mechanical performance at low cost. Through the optimization of the alloying system it is intended to reduce the total alloy content which will result in a significant economic benefit in the sintered steel.

Cu promotes liquid phase formation below 1120 °C and serves as an efficient alloying carrier of the alloying elements [5-7]. However, swelling is observed in the steel as a result of the excellent distribution and penetration capacity of this

liquid [8-10]. The addition of other alloying elements such as Ni is beneficial to reduce this dimensional expansion since shrinkage tendency of Ni counteracts the swelling effect. Moreover, more even distribution of the alloying elements is also afforded through this combination [11-13]. Since the formation of a liquid phase with good wettability is essential to maintain dimensional stability, the introduction of Si in the liquid may contribute to this aim. Si can act as an oxygen tramp and assure low contact angles during spreading, regardless the available reducing agents from the atmosphere or the steel [14, 15].

Therefore, the introduction of the alloying elements through the master alloy approach pursues a combined effect of the benefits provided by each alloying element while their individual drawbacks are minimized. All this will ensure the formation of a liquid phase with optimized properties.

4.1.1. Thermodynamic study of the Cu-Ni-Si system

Searching for compositions with specific thermal properties for liquid phase formation has been commonly afforded in the literature using the projection of univariant lines from the phase diagram of the alloying system. Through this projection it is possible to identify eutectic compositions or compositions with enough low liquidus temperature [1, 2]. In this work it is explored the possibility of combining isothermal sections and vertical (temperature-composition) sections to scan the whole range of compositions in the Cu-Ni-Si system.

Isothermal sections at different temperatures are used to identify liquid areas and the formation of new liquid regions as temperature increases. Figure IV-1 shows the isothermal sections of the Cu-Ni-Si system at 1050, 1120 and 1250 °C, where liquidus lines have been highlighted. At 1050 °C, the liquid area covers Cu-Ni compositions with Si contents between 5 and 45%. It is possible to distinguish an area of two immiscible liquids at this temperature at intermediate Si contents. For higher temperatures, the range of compositions promoting liquid phase formation is increased. At 1250 °C, the liquid area covers Si contents up to 60 %.

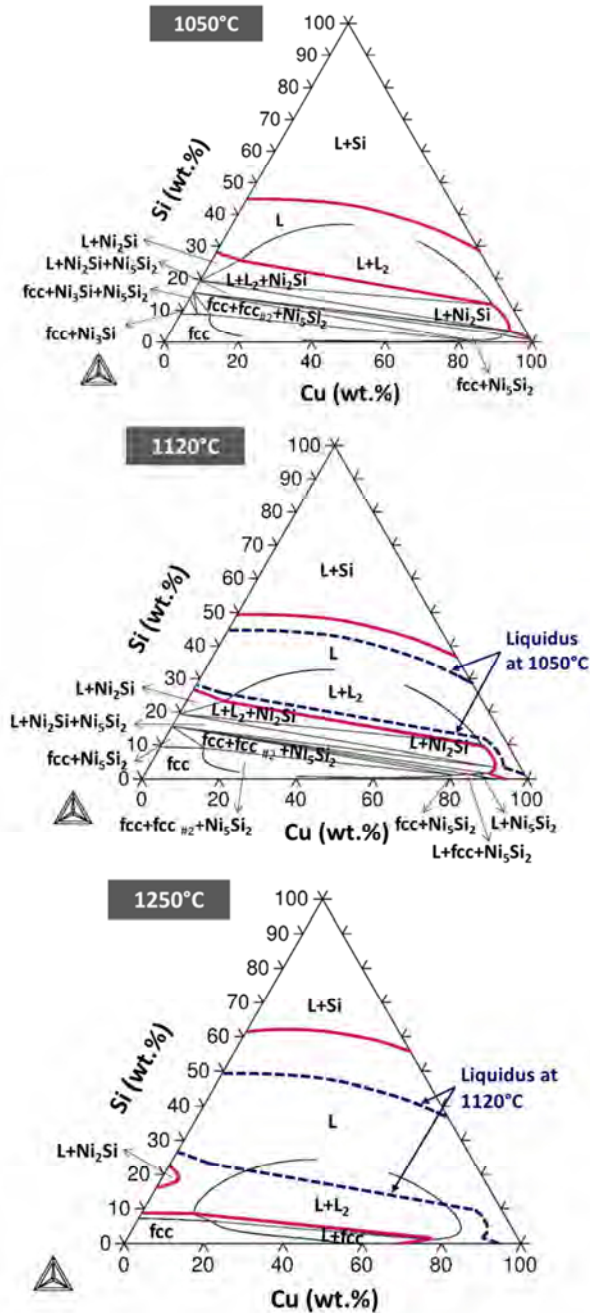


Figure IV-1. Isothermal sections of the Cu-Ni-Si ternary system at increasing temperatures (1050, 1120, 1250 °C), obtained with ThermoCalc Calculations. Database: SSOL4. Highlighted lines refer to liquidus lines at different temperatures, being the dotted lines liquidus at a lower temperature

According to these calculations there are several areas of interest, where liquid is assured at the required temperatures. However, the challenge of this design is not only to create new liquid compositions with adequate liquidus temperature, but also with potential properties to give rise to robust sintered steels.

Thus, there are other aspects that have a high impact on the evolution of the sintering process and that must be considered from the design step:

- **Si content.** The use of Si in sintered steels brings about some technological challenges related to its high affinity for oxygen and formation of stable oxides [3, 16, 17]. The introduction of Si in the form of a master alloy to be combined with low oxidation-sensitive elements enables better control of these limitations, since the chemical activity of this element is reduced. In the design of Si containing master alloy compositions, Si contents have been maintained fairly low, in all cases below 20 wt.% [3, 5, 14, 15, 18-21].

But, on the other hand, some of these studies [14, 15] point out that wettability is improved in the presence of this oxygen-sensitive element since it favors oxygen transfer from the Fe-oxide surface covering the solid particles. Based on these observations, this work prioritizes the selection of compositions with low levels of Si that may favor the formation of liquid phases with good wetting properties but maintaining at the same time low risks of oxidation.

- **Melting range.** From a dimensional behavior point of view, compositions presenting a melting range may be advantageous. In comparison to eutectic compositions, a gradual creation of the liquid is favored which may in turn contribute to better control the swelling effect associated to the formation of the liquid phase [22-24]. However, an excessive melting range may introduce the risk of creating insufficient volumes of liquid phase. This would lead to a situation where the liquid phase would not fulfill the requirements of the design.

At this point it is important to mention that the liquid phase is created with a transient nature, and before it is consumed through solid solution into Fe, it should serve as an efficient transport of alloying elements as well as a sintering activator. Therefore, it is essential to assure the creation of right amounts of liquid phase without endangering the dimensional stability. For this purpose, compositions with narrow melting ranges are considered for the design.

- **Presence of two immiscible liquids.** Thermodynamic calculations have shown the coexistence of two immiscible liquids in a certain range of compositions. In theory, if both liquid phases present adequate characteristics, sintering should not be negatively affected. However, the control of the dimensional stability and densification is by far more complicated when two liquid phases are present, especially if they present a transient nature.

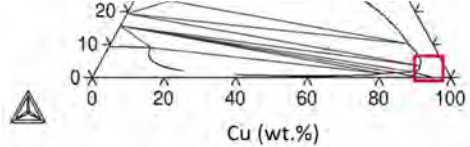
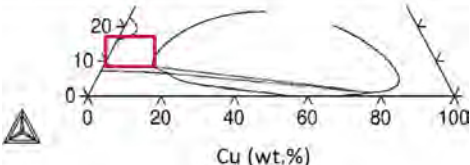
Since one of the objectives of the investigation is to gain knowledge and even anticipate the behavior of the liquid during sintering, it is preferred a simplified system where only one liquid is active. For this reason, compositions beyond the immiscible gap will be considered.

These criteria serve as boundary conditions for selecting areas of interest for further analysis. Only two areas fulfill the required characteristics, which are summarized in Table IV-1:

- At 1120 °C, the Cu-base region with Si contents below 5 % and Ni contents below 9 %. These compositions are excellent candidates since they present minimized Si contents and give rise to liquid formation between 1050 and 1120 °C. In the rest of compositions with Si contents below 20 wt.%, liquid is already present at 1050 °C and therefore melting ranges are excessive.
- At 1250 °C, Ni based compositions are considered with Si contents between 10-15 % and Cu contents below 10 %. The rest of liquid areas present excessive Si contents or wide melting ranges (which is the case of the Cu based area, 70-90 %).

On each selected area, a scan of vertical sections (temperature-composition sections) is carried out in order to evaluate the variation of the liquidus temperatures and melting ranges within each specific range. Through these sections it is possible to select compositions with tailored melting ranges and evaluate the sensitivity of the system to a change in the composition.

Table IV-1. Isothermal sections where compositional ranges that fulfill the established criteria have been highlighted

Isothermal section	Selected compositions	Area in the Cu-Ni-Si phase diagram
T=1120 °C	Cu-base compositions: Ni < 9 % Si < 5 %	 <p>The diagram shows the Cu-Ni-Si phase diagram at T=1120 °C. The x-axis represents Cu (wt.%) from 0 to 100. The y-axis represents Si (wt.%) from 0 to 20. A red rectangle highlights a region in the Cu-rich corner, approximately between 85-95 wt.% Cu and 0-5 wt.% Si.</p>
T=1250 °C	Ni-base compositions: 10 % < Si < 15 % Cu < 10 %	 <p>The diagram shows the Cu-Ni-Si phase diagram at T=1250 °C. The x-axis represents Cu (wt.%) from 0 to 100. The y-axis represents Si (wt.%) from 0 to 20. A red rectangle highlights a region in the Ni-rich corner, approximately between 0-10 wt.% Cu and 10-15 wt.% Si.</p>

4.1.1.1. Compositions for liquid phase formation below 1120 °C

In Figure IV-2, a selection of the vertical sections performed through the Cu-base region is presented. It is clear that increasing the Si and Ni contents has a significant effect on the thermal characteristics of these compositions. An increase on the Si content from 1 to 4 % leads to lower liquidus temperatures and increased melting ranges. In order to maintain the required liquidus temperature (below 1120 °C), Ni content should be kept below 6.5 % if Si content is increased (this range of compositions has been highlighted in the graph).

On the other hand, when 1% Ni content is added to a Cu-Si system, there is a wide range of compositions presenting adequate melting points. Si should be maintained below 5 wt.% to avoid excessive low liquidus temperatures. Increasing Ni contents from 1 to 7 %, the liquidus temperatures of the compositions are considerably increased as well as the melting ranges. This in turn forces to narrow the Si window. Si contents should be reduced below 3.2 % in order to not exceed the sintering temperature or melting range criteria.

The influence of varying Si and Ni contents within the Cu-base area is summarized in Table IV-2. The presented ranges of the liquidus temperatures and melting ranges correspond to the compositions with minimum and maximum additions [0-max. %] of the alloying element (either Ni or Si). For instance, in the Cu-1%Si system (first row of the table), a variation of the Ni content between [0-8.2] % promotes an increase of the liquidus temperature

between [1066-1120] °C while maintaining the melting range constant between [27-28] °C.

Based on these calculations, it is possible to propose optimum Ni and Si contents within this range. Cu-base compositions with Si contents below 3 % and Ni contents between 2-5 % present the most adequate liquidus temperatures and melting ranges, and therefore, are excellent candidates to be added to steels for sintering at 1120 °C.

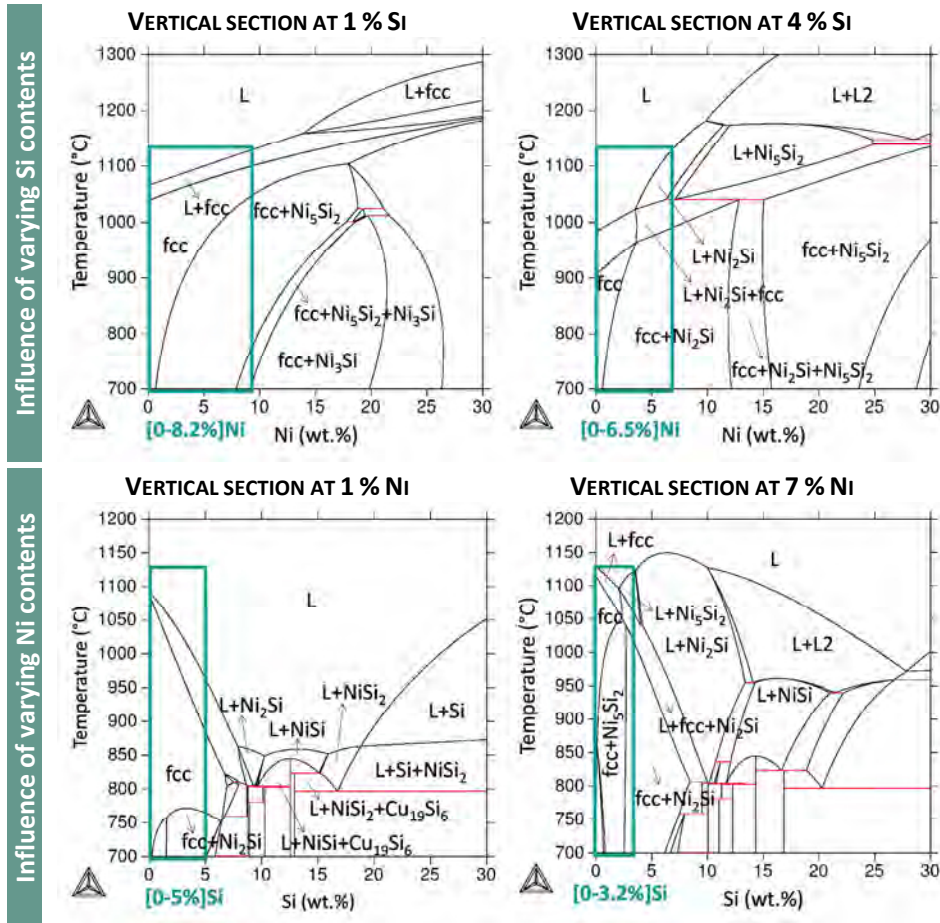


Figure IV-2. Vertical sections perfumed through the Cu-base area where the influence of increasing the amount of the Si and Ni within the established range is evaluated

Table IV-2. Variation of liquidus temperatures and melting ranges within the Cu-base area, when Si and Ni contents are increased from [0-max.] %

Composition (wt.%)			$T_{\text{liquidus}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{\text{melting}} (^{\circ}\text{C})$	Optimum contents
Cu	Ni	Si	[0-max. %]	[0-max. %]	
	[0-8.2]	1	1066-1120	27-28	
	[0-6.5]	4	983-1120	75-131	1%< Si< 3%
Bal.	1	[0-19]	1091-863	4-66	2%< Ni< 5%
	7	[0-3.2]	1129-1120	9-100	

4.1.1.2. Compositions for liquid phase formation below 1250 °C

An equivalent characterization of the Ni-base region is performed, where candidates present melting points close to 1250 °C. Vertical sections at increasing contents of Cu and Si are depicted in Figure IV-3 and the collected thermal data are presented in Table IV-3.

When increasing additions of Cu are evaluated, it is possible to observe an eutectic composition at 1146 °C, the Ni-12Si-2Cu (wt.%) composition. Therefore, formulations with varying contents between 8.5-15 % Si present the required thermal properties (liquidus temperature below 1250 °C and appropriate melting ranges, as highlighted in the graph). Higher Cu contents lead to entering the immiscible gap if Si contents exceed 10 %. The addition of 10 % Si to a Ni-Cu composition give rise to a wide window of compositions with stable liquidus temperature and melting ranges, up to 11 % Cu. However when Si content is increased from 10 to 15 %, Cu should be considerably reduced to 1.3 %, to avoid the formation of two immiscible liquids.

Table IV-3. Variation of liquidus temperatures and melting ranges within the Ni-base area, when Cu and Si contents are increased from [0-max.] %

Composition (wt.%)			$T_{\text{liquidus}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{\text{melting}} (^{\circ}\text{C})$	Optimum contents
Cu	Ni	Si	[0-max. %]	[0-max. %]	
2		[8.5-15]	1250-1216	70-55	
10	Bal.	[8.5-10]	1250-1202	66-56	2%< Cu< 10 %
[0-11]		10	1207	58-68	9%< Si< 11%
[0-1.3]		15	1236-1223	103-78	

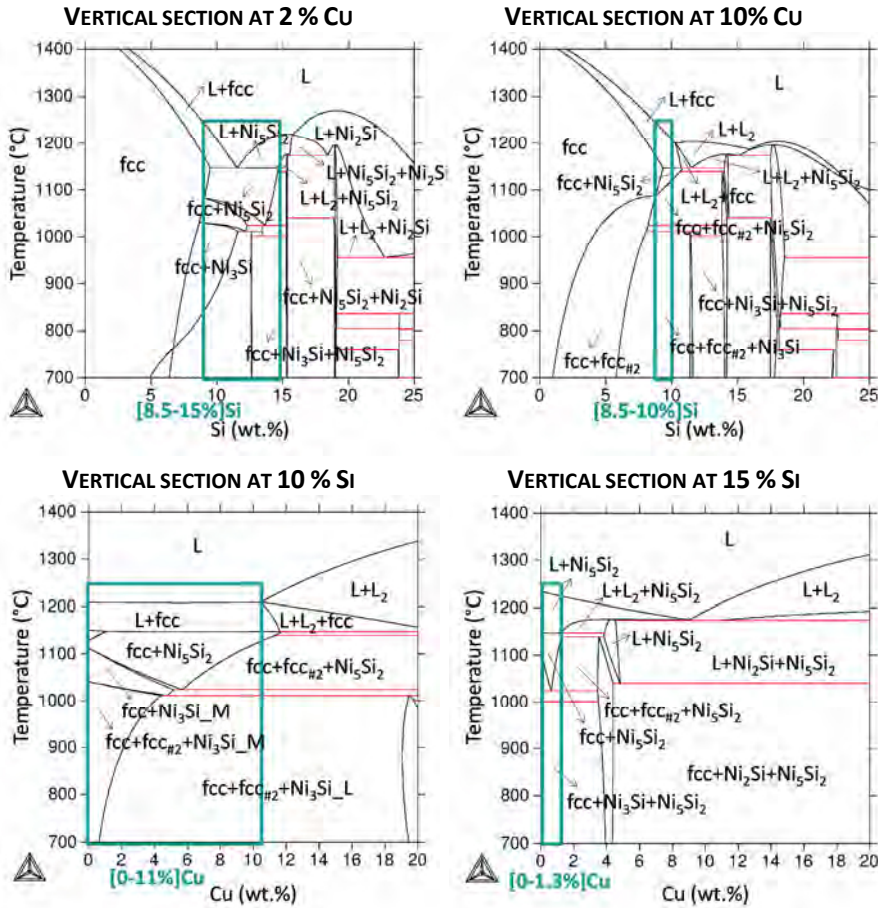


Figure IV-3. Vertical sections perfumed through the Ni -base area where the influence of increasing the amount of the Cu and Si within the established range is evaluated

4.1.2. Experimental validation of thermal data on selected compositions

With the aim of validating the theoretic thermal properties predicted by ThermoCalc software, some compositions with optimum alloying contents are selected from both areas of interest. In Table IV-4 the studied compositions (labelled as *liquid phase prototypes*) are depicted: three Cu-base (LP1, LP2, LP3) and two Ni-base (LP4, LP5) candidates are selected for the study.

Table IV-4. Compositions with adequate thermal properties selected from the theoretic description. $T_{liquidus}$, $T_{solidus}$ and $\Delta T_{melting}$ are calculated for each composition with ThermoCalc software

$T_{sintering}$ (°C)	LP prototypes	Composition (wt.%)			ThermoCalc calculations		
		Cu	Ni	Si	$T_{liquidus}$ (°C)	$T_{solidus}$ (°C)	$\Delta T_{melting}$ (°C)
1120	LP1	Bal.	2	1.5	1069	1035	34
	LP2		3	3	1043	991	52
	LP3		5	2	1081	1043	38
1250	LP4	3	Bal.	11	1176	1144	32
	LP5	10		9.5	1223	1148	75

The compositions are melted in the form of ingots and thermal analysis (DTA) is performed to corroborate the above temperatures. The theoretic and experimental values of $T_{liquidus}$ and $T_{solidus}$ are plotted together in Figure IV-4. In general, a good correlation between the data is observed. Small differences may be related to some differences in the composition. It should be noted that during melting some loss of powder may occur. In all cases, liquid is obtained at the required temperatures and slightly wider melting ranges are obtained. Although, melting ranges do not exceed 80 °C in any analyzed composition.

Therefore, the selected compositions fulfill the established criteria and are excellent candidates as liquid phase promoters.

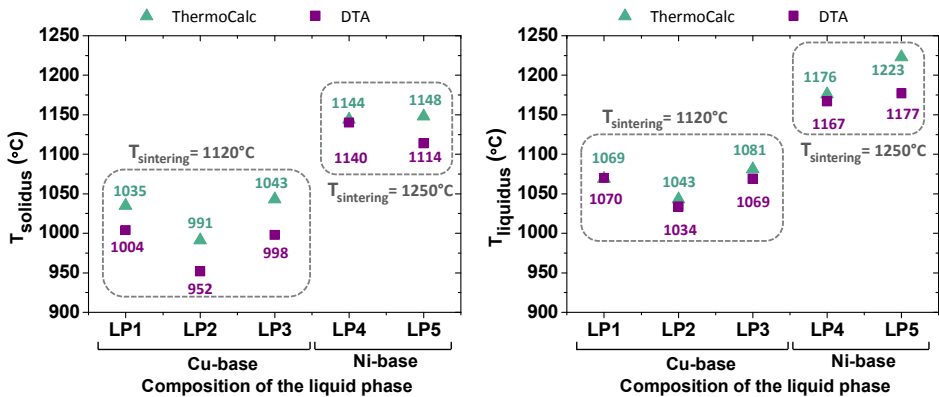


Figure IV-4. Validation of thermal properties on selected compositions. Comparison of (a) $T_{liquidus}$ and (b) $T_{solidus}$ values obtained with ThermoCalc software and DTA analysis of melted ingots

4.2. CHARACTERIZATION OF THE SOLID-LIQUID SYSTEM: INTERACTION BETWEEN THE PHASES

After liquid phase formation, several phenomena take place between the phases that are of paramount importance for the successful progress of sintering. From the design step of the master alloys it is pretended to understand the behavior of the whole system, the solid-liquid system (Fe-LP system), and the kinetics of the occurring processes.

Particular attention is taken in investigating the following aspects:

- **The solubility condition of the system.** This parameter determines the interaction phenomena between the phases during sintering. For instance, it conditions the amount of liquid phase available at each moment, the dissolutive character of the liquid, the compositional changes as a result of diffusion phenomena and the duration of these processes.

Unlike conventional system for liquid phase sintering (persistent liquid phase) that are characterized by a unipolar solubility condition between the phases, ferrous systems present an intersolubility condition between the solid and the liquid phase which is responsible of the formation of a liquid with a transient nature. In these systems, fast diffusion mechanisms are only activated for short periods and final homogenization occurs in the solid-state. In addition, compared to persistent liquid systems, the formed volumes of liquid phase are much lower, bigger particles are used as base powders and rigidity of the solid Fe-based structure is much higher.

All these aspects lead to a situation where rapid densification and elimination of porosity aided by particle rearrangement is not possible [22, 24-27]. Therefore, controlling the solubility condition in ferrous systems may also provide more control over the sintering process. In this work, the focus is held on the characterization of the degree and kinetics of the interaction between the phases and how this interaction may compromise the real behavior of the liquid phase.

- **Wettability of the liquid on the solid phase.** A prerequisite for maintaining dimensional stability of the sintered part is the presence of a wetting liquid during sintering. In general, wetting evolution and its kinetics are intimately linked to changes in the interfacial energies. Dissolutive processes, reaction products or surface oxides modify this balance, and therefore, govern the

wetting evolution process [28-34]. When it comes to design new Cu-Ni-Si liquid phases, the sensitivity of the liquid to these phenomena is addressed to better understand the behavior of the liquid during different sintering conditions.

- **The distribution capacity of the liquid phase.** Understood as the capacity of the liquid to distribute, a good infiltration capacity is required to assure an even distribution of the alloying elements and effective incorporation into the Fe matrix. Under wetting conditions, infiltration is governed by capillary forces and interfacial reactions between the phases [22, 29]. In this work, the influence of different parameters affecting the infiltration capacity of the Cu-Ni-Si liquid phases is evaluated.

4.2.1. Thermodynamic study of the solid (Fe)-liquid (LP) system

The solubility condition between the phases can be determined from pseudo-binary phase diagrams. In order to characterize both families of selected compositions, LP1 (Cu-base) and LP4 (Ni-base) candidates have been selected as representative compositions of each group. However, the behavior here depicted is characteristic of each group of liquid phases.

Figure IV-5 shows the pseudo-phase diagrams for Fe-LP1 and Fe-LP4 systems. The solubility of Fe in the liquid has been highlighted, indicating the amount of Fe that each liquid phase is able to dissolve.

According to this calculations, the LP1 composition presents a low dissolutive character in contact with Fe, since it is able to dissolve around 2 wt.% Fe. On the contrary, the LP4 Ni-base liquid shows a pronounced dissolutive capacity, and about 35 wt.% Fe can be dissolved in this liquid.

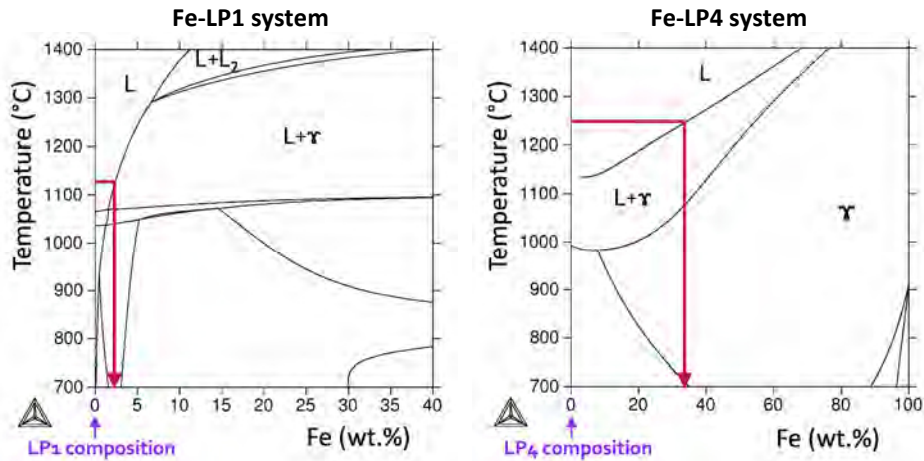


Figure IV-5. Pseudo-phase diagram of the Fe-LP pair where the solubility of Fe in the liquid has been highlighted. The behavior here depicted for each liquid phase is characteristic of each group of liquid phases

4.2.2. Kinetic study of the solid (Fe)-liquid (LP) system

The presence of dissolutive phenomena modifies the composition of the phases and the position of the liquid-solid interface. For each LP-Fe pair, the modification is expected to be different due to the dissimilar dissolutive character of each liquid phase. By means of DICTRA software it is intended to simulate the kinetic of the interactions and the magnitude of the processes taking place.

The simulation is performed according to the geometry depicted in *Chapter 3* on the Fe-LP1 and Fe-LP4 systems, whose behavior is representative of each group of compositions. Figure IV-6 shows the instantaneous position of the liquid-solid interface for both systems, at the sintering temperature defined in each case (1120 °C for LP1 and 1250 °C for LP4). The lower area (colored area below the curve) represents the liquid region while the upper area corresponds to the solid phase, Fe-austenite.

When both systems are compared, a similar curve trajectory is observed in both cases. First, a static stage can be distinguished during the first milliseconds of the simulation. After approximately 0.1 s the interface starts to move ahead the solid region. However, the magnitude of this motion is different in each system. In the case of the Fe-LP1, the interface moves about 3 μm into the solid, but in the Fe-LP4 system it enters over 50 μm into the iron region. The third stage (after 10 s simulation) is characterized by a movement of the liquid-solid

interface in the opposite direction, towards the liquid. For the Fe-LP1 system the magnitude of the backward motion is lower than 4 μm , while for the Fe-LP4 is about 80 μm .

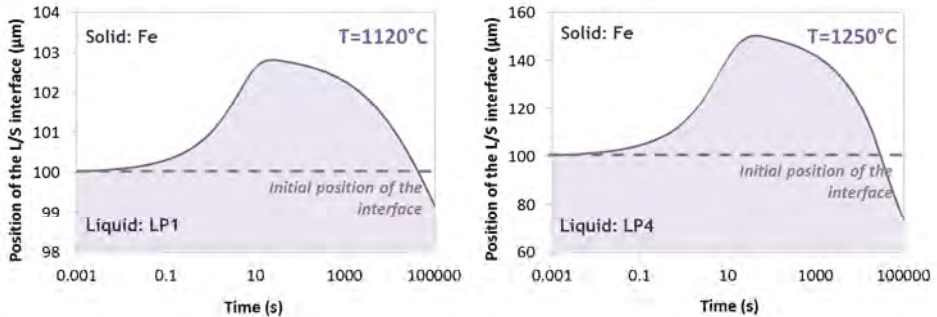


Figure IV-6. DICTRA simulations representing the position of the liquid/solid interface with time. The area below the curve represents the liquid (LP1 or LP4) while the area above it corresponds to the solid phase (Fe- γ)

These simulations predict the existence of interaction processes between the phases which are responsible for the interface motion. In Figure IV-7 this motion has been schemed. The first movement of the interface towards the solid indicates that solid dissolution by the liquid takes place. When the LP1 and LP4 containing systems are compared, the larger shift observed in the case of the Fe-LP4 pair is a consequence of the higher iron dissolution afforded by this liquid. The kinetics of the dissolution is very fast, since it is complete within 10 s.

After this dissolutive stage, maximum solubility of the liquid in the solid is reached and precipitation of new solid phases starts (precipitation of Fe- γ rich in alloying elements). DICTRA interprets this solidification process as a growth of the solid region, which explains the backward movement of the interface into the liquid.

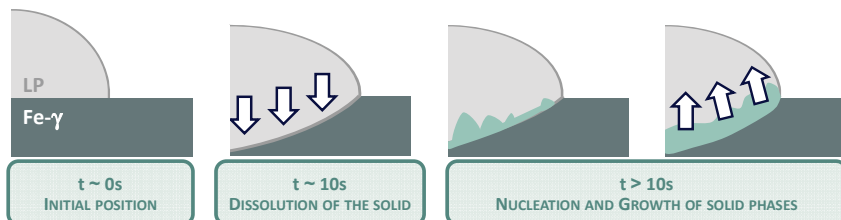


Figure IV-7. Schematic representation of the interface motion during the interaction processes between the phases

Compositional changes close to the interface may occur as a result of the dissolution-precipitation processes. In order to simulate these changes, Fe profile evolution with time along the liquid-solid regions is evaluated for both systems (see Figure IV-8).

At $t = 0$ s, the liquid-solid interface is situated between both regions at $100\text{ }\mu\text{m}$ from the origin and interaction between has not started yet. After 10 s, the displacement of the liquid-solid interface towards the solid (and the increase of the liquid region) is noticeable since dissolutive processes are already activated. This effect is more evident in the case of liquid LP4 due to the greater solubility of Fe in this liquid. In the P4-Fe the interface has moved up to $45\text{ }\mu\text{m}$ into the solid while the displacement of the interface in the LP1-Fe system is around $3\text{ }\mu\text{m}$.

As a consequence of this intense iron dissolution, the composition of the LP4 region is significantly modified in comparison to liquid LP1. Up to 30 wt.% of Fe content is predicted to be present in the LP4 region. At higher times ($t > 10^3$ s) it is interesting to point out the diffusion of the alloying elements from the liquid into the solid for both alloys, which lowers Fe content close to the interface in the solid region. This fact becomes more pronounced as time progresses, specially, in the Fe-LP4 pair. At $t = 10^5$ s, the backward motion of the interface occurs.

From these simulations, some important conclusions concerning the behavior of the selected liquid phases can be extracted. It is expected a low degree of interaction between the Cu-based compositions and Fe during sintering in comparison to the Ni-based compositions that may favor an intense iron dissolution. For both families of alloys, an effective incorporation of the alloying elements into the solid is predicted.

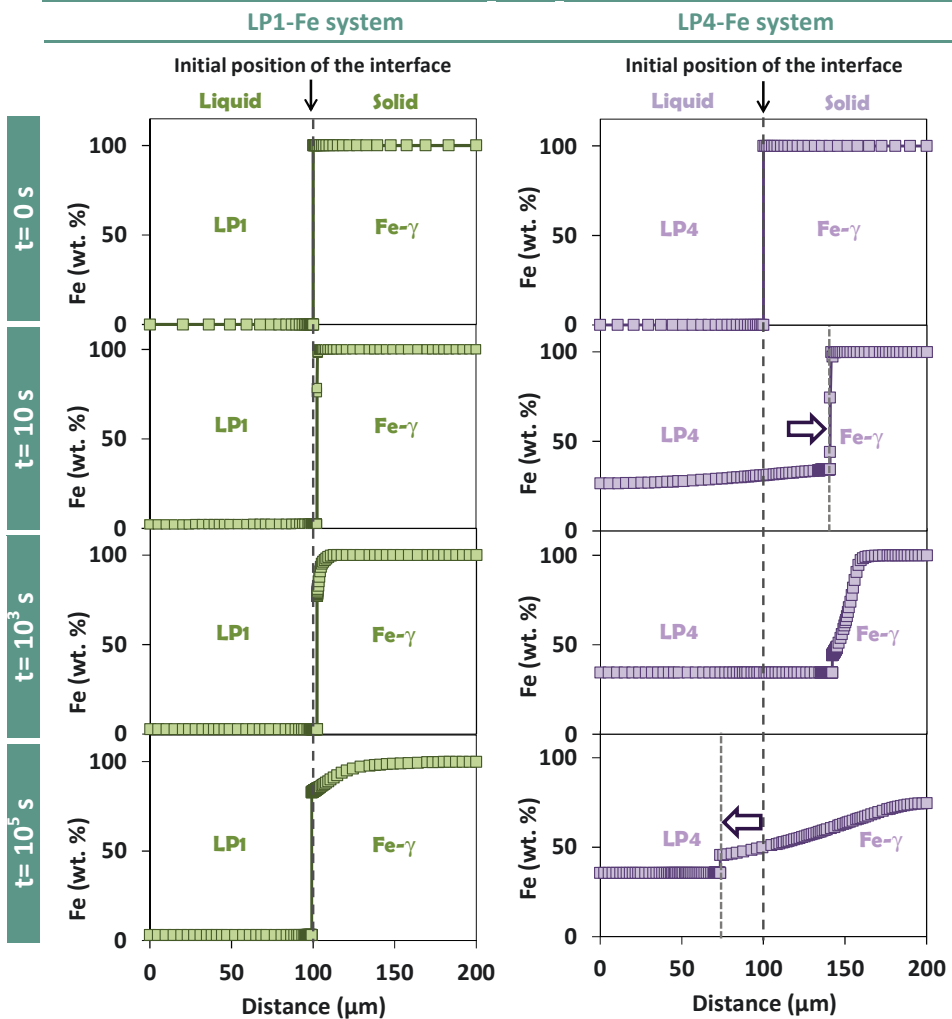


Figure IV-8. DICTRA simulation of Fe profile evolution with time along the regions for the selected systems: (left) Fe-LP1 system and (right) Fe-LP4 system

4.2.3. Wettability of the liquid phases

Previous wettability studies [30, 31, 35-37] have shown that wetting evolution is strongly conditioned by a variety of phenomena such as the reactivity between the phases, the solid characteristics (surface roughness, composition and oxides) and the atmosphere. From the design stage of the master alloy it is intended to evaluate the dependence of wetting capacity of the formed liquid phases to these parameters. Wetting experiments are carried out on dense Fe-base substrates where the evolution of contact angle values is registered with time.

4.2.3.1. Influence of Si addition in the liquid phase

The question that first arises is if the presence of Si in the liquid former may play any essential role during liquid phase formation and spreading. To evaluate the effect of Si on wetting capacity of the liquid phases, wettability of Cu is compared to the wettability of Cu-4Si (wt.%) alloy. The experiments are performed in the absence of reducing agents to isolate the effect of Si, on a plain iron substrate under Ar atmosphere. Figure IV-9 shows contact angle evolution with time for the mentioned systems as well as some images taken during the wetting process. Cu presents a non-wetting behavior during the whole experiment, with values of contact angle around 110° . However, in the presence of Si this behavior is radically improved. Very low values of contact angle are registered in the case of the Cu-Si alloy and wetting continuously evolves from 32° to 0° in 500 s.

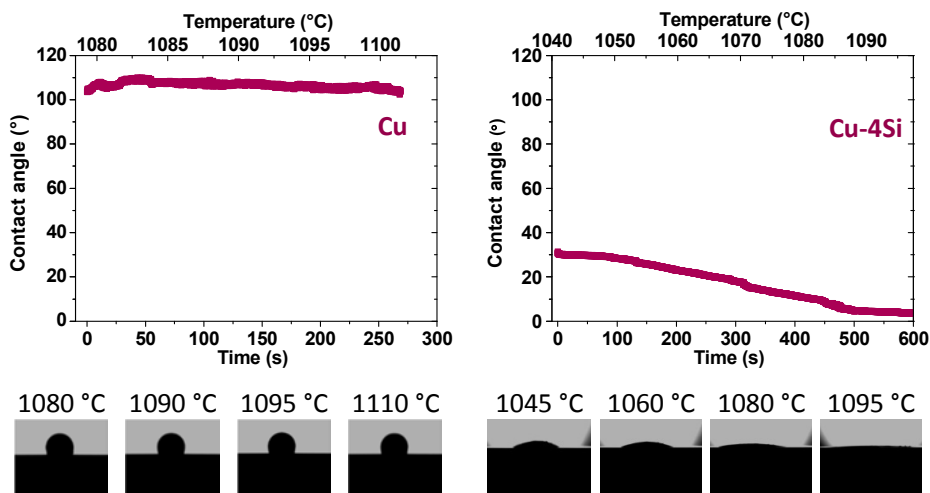


Figure IV-9. Wetting experiments of Cu (left) and Cu-4% Si (right) on a dense iron substrate in Ar atmosphere

A recent work dealing with Cu wettability [38] has revealed the extreme sensitivity of this liquid phase to the wetting conditions, in particular, to the surface characteristics of the substrate. Table IV- 5 summarizes these recent findings. Only in the presence of a reducing agent either in the atmosphere or the substrate (H_2 or C respectively), liquid Cu presents a good wetting behavior. Under N_2-H_2 atmosphere, wetting is considerably improved and contact angle values evolve from 25 to 0° . The combination of H_2 and carbon in the substrate leads to even lower values from the beginning of the experiment. These differences in the wetting response of Cu are linked to the oxide reduction

afforded by these agents on the surface of the substrate [39, 40]. Partial reduction of surface oxides that act as barriers for wetting is a necessary condition for liquid spreading to occur.

Table IV- 5. Evolution of contact angle values during wetting of Cu on Fe-based substrates [38]

Contact angle evolution: $\theta_{\text{initial}} \rightarrow \theta_{\text{final}} (^{\circ})$		
Substrate	Ar	90%N₂-10%H₂
Fe	110°→110°	25°→10°
Fe-0.5%C	37°→10°	10°→0°

This high dependency to surface conditions is typical of low dissolutive systems, since in the absence of reducing agents there are no active mechanisms able to eliminate wetting barriers (i.e. surface oxides) [29, 41, 42]. It is interesting to point out that the Cu-4Si alloy also presents a low dissolutive condition in contact with Fe (the solubility of Fe in this liquid is lower than 2 wt.%, similar to the Fe-Cu system); however, it presents an excellent wetting behavior even under the most unfavorable conditions. The values registered for this alloy under inert conditions are comparable to the values of liquid Cu under reducing conditions. The key for this wetting improvement may be related to the presence of Si in the liquid. Due to its high affinity for oxygen, Si may act as an oxygen tramp and allow partial reduction of surface oxides. This considerably improves wetting conditions and favors rapid spreading of the liquid on the Fe substrate.

The beneficial effect of Si is of high importance for this type of liquid phases that are specifically designed to favor a better dimensional control of the steel during sintering since it may help to avoid non-wetting local behavior over non-reduced oxides.

4.2.3.2. Influence of the dissolutive character of the liquid phase

The main difference between the proposed Cu-base liquid phase candidates (LP1, LP2 and LP3) and the Ni-base candidates (LP4 and LP5) is their dissolutive character in contact with Fe. In order to evaluate the influence of the solubility condition of the system on wetting evolution, LP1 and LP4 are chosen as representative liquid phases of each group.

Figure IV-10 shows the wetting ability of these liquid phases under inert conditions (on Fe substrate in Ar atmosphere). LP1 presents very low contact

angles that evolve from 37° to 0° in about 250 s. On the other hand, LP4 presents slightly higher initial contact angle values, and the evolution ranges from 60° to 15° in 800 s. In both cases, the first moments of spreading are governed by rapid kinetics which eventually slows down as wetting progresses. As it has been demonstrated in other intersoluble systems [32, 43, 44], the rapid evolution at the beginning of the wetting process is possible due to the non-dissolutive character of this stage. This lack of interaction between the phases was predicted with DICTRA simulation, although it was expected to only last about some milliseconds. In the first stage of wetting, it is thus possible to measure the ability of the liquid phase to wet the surface of the solid phase, since there is no contribution from the solubility related phenomena. Both liquid phases present an excellent capacity to wet the iron surface in the absence of reducing agents in the atmosphere or the substrate, which is most likely related to the presence of Si in the liquid. After some time, dissolution intensifies and wetting kinetics is reduced. Due to more intense dissolutive capacity of LP4, spreading rate is affected to a higher extent in this system; accordingly, the spreading time is significantly increased and higher times are needed to achieve the steady state. After the experiment, cross sections of the samples reveal the differences in the degree of dissolution afforded by each liquid phase (see Figure IV-10). The formation of a crater is noticeable in the LP4-Fe system as a consequence of a more intense dissolution.

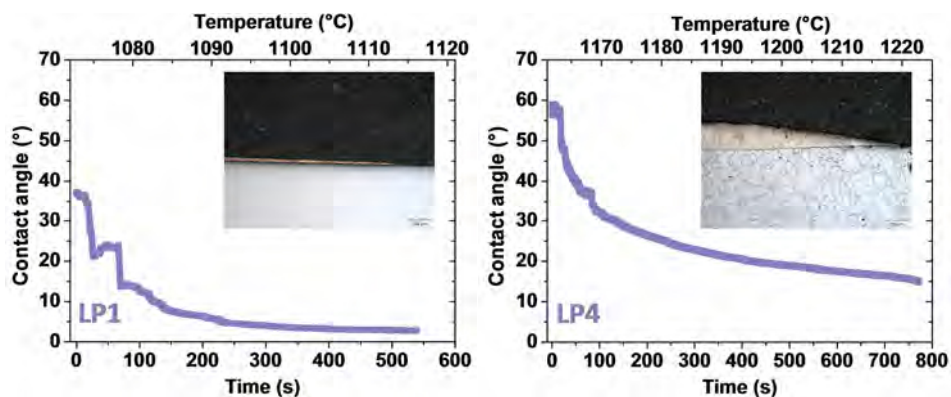


Figure IV-10. Wetting experiments of the Cu-base LP1 (left) and Ni-base LP4 (right) on plain Fe substrate in Ar atmosphere. The cross section of the drop-substrate pair after the experiment is shown in the upper part of each graph

A closer look to the liquid-solid interface of each system is resented in Figure IV-11. In both cases, the roughness of the interface corroborates the existence of dissolutive processes, but the magnitude of this phenomenon is different in each

system. EDX analysis close to the interface confirms that LP4 is able to dissolve more amount of Fe, about 40 wt.% in comparison to LP1, where Fe is present up to 3.5 wt.%. These results are in agreement with the previous theoretic characterization of the LP-Fe couple, which in turn validates the predictive capacity of the used software tools.

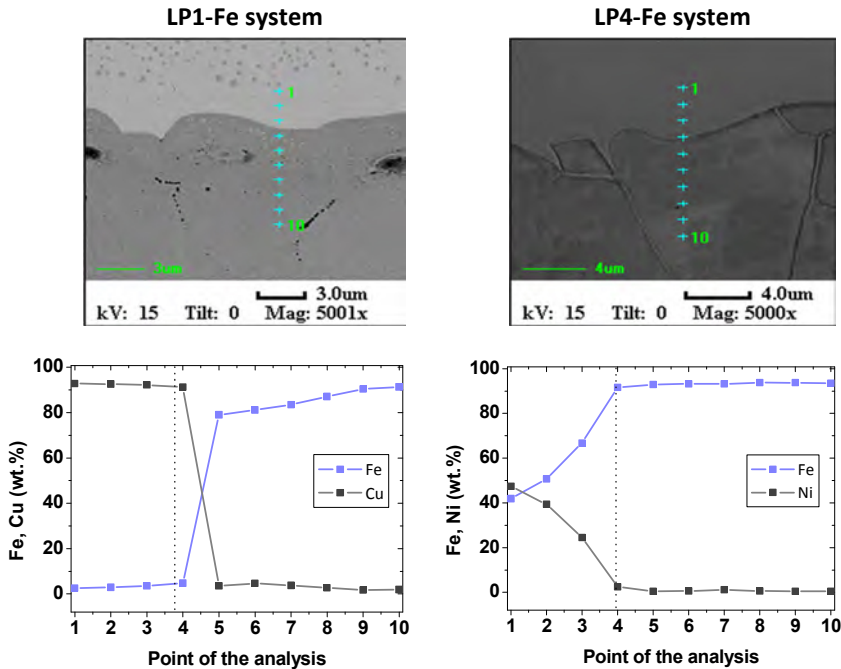


Figure IV-11. SEM images of the cross-sections from the wetting experiments of the LP1-Fe (left) and LP4-Fe (right) samples in Ar atmosphere. EDX analysis is performed across this liquid-solid interface

4.2.3.3. Influence of the atmosphere and solid phase composition

Wettability of the liquid phases is evaluated under different conditions. The main goal is to get further knowledge about the behavior of the liquids when the composition of the substrate or the atmosphere is modified. Wetting of LP1 and LP4 is thus examined on two different substrates: Fe-0.5%C and 316L stainless steel in Ar and 95%N₂-5%H₂ atmospheres. The previous wetting results performed on plain Fe serve as the reference behavior for each liquid phase.

Contact angle evolution in Ar atmosphere is depicted in Figure IV-12. In both systems, the most advantageous behavior is obtained on the Fe-C substrate. This result points out the important role of this reducing agent. Carbon favors the carbothermal reduction of the less stable Fe-oxides present at the surface

already at 700 °C [39, 40], which allows better conditions for wetting once liquid is formed. The registered behavior for LP1 and LP4 is comparable to that of Cu under the same conditions, which registered contact angle values of 37° at the beginning of the experiment. Therefore, regardless the solubility condition of the system, the presence of carbon is beneficial for achieving better wetting behavior. In the case of LP4, spreading kinetics is reduced after some time, when dissolution takes over, as it occurs on the Fe substrate.

The use of a 316L steel as a substrate leads to a completely different wetting response of both liquid phases. Much higher values of contact angle are registered for both liquid phases from the beginning of the experiment. The most noticeable change is obtained with LP4 that presents a non-wetting behavior ($\theta \sim 140^\circ$) during 500 s and eventually evolves towards more favorable contact angle values. These differences may be related to the different nature and composition of the surface of the substrate. However, it should be mentioned that the phenomena that favor wetting on this type of substrates with high contents of alloying elements and a stable oxide layer are not clear in the literature. It is generally accepted that removal of the passive oxide layer should previously take place to allow spreading [45]. Previous studies on Fe-Cr substrates [45, 46] point out the significant influence that a change in the surface composition exerts on wettability, being a surface cleaner of oxides the best condition for the *non-wetting* \rightarrow *wetting* transition to occur.

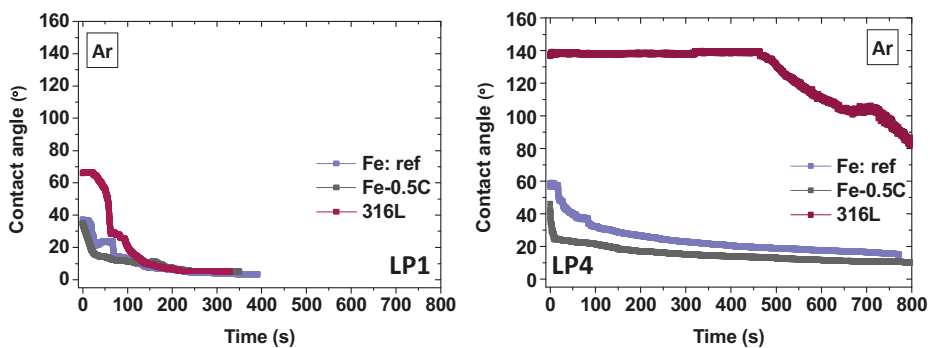


Figure IV-12. Wetting experiments of the Cu-base LP1 (left) and Ni-base LP4 (right) on different substrates performed in Ar atmosphere

Cross-sections from Figure IV-13 reveal some differences in the interaction phenomena when 316L is used as a substrate. In the case of LP1, the formation of an interface with reaction products is observed between the phases, most likely as a result of a change in the solubility condition between the phases.

Indeed, a shift towards a more dissolutive interaction would justify the change in the wetting behavior of the liquid. This change in the interaction phenomena is more evident in the LP4-316L system. The formation of a big crater which has been able to penetrate around 200 μm into the solid evidences the existence of intense dissolution processes. This dissolution is beneficial to counteract the initial non-wetting capacity of this liquid phase. Once dissolution of the surface is afforded, wetting is possible and its evolutions is aided by the Marangoni flows inside the liquid [29, 32].

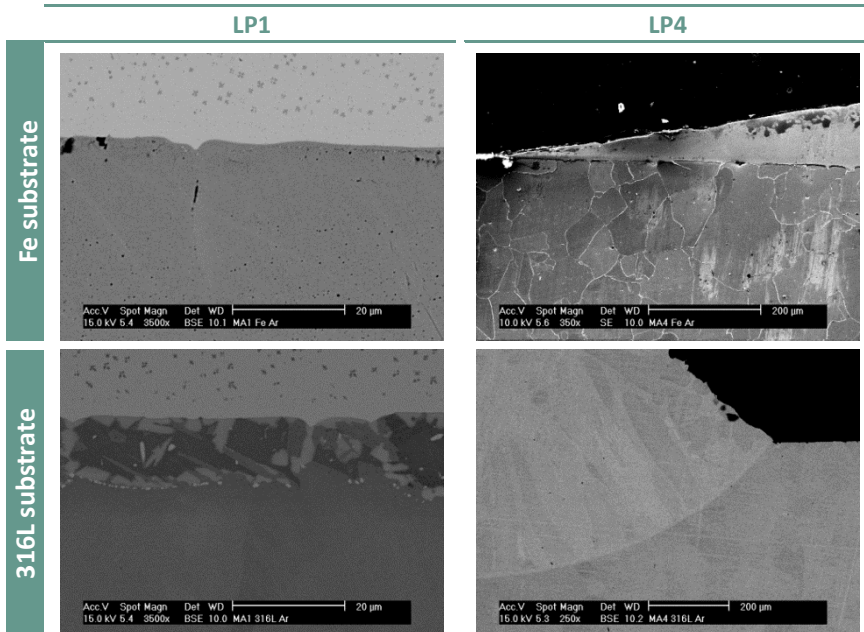


Figure IV-13. SEM images of the cross-sections from wetting experiments performed with LP1 (left) and LP4 (right) on plain Fe and 316L substrates in Ar atmosphere. Different magnifications are used in order to adequately illustrate the differences in the interaction phenomena between the phases

In $\text{N}_2\text{-H}_2$ atmosphere, wetting is considerably improved on all the selected substrates (see Figure IV-14). These results reveal the positive effect of the presence of H_2 in the atmosphere, which favors the reduction of surface oxides at low temperatures [39, 40] and give rise to excellent conditions for wetting. Even small amounts of H_2 are enough to produce this beneficial effect. Non-remarkable differences are observed over the studied substrates, but the combined effect of H_2 and carbothermal reduction by carbon from the substrate leads to the greatest improvement, regardless the dissolutive character of the liquid phase.

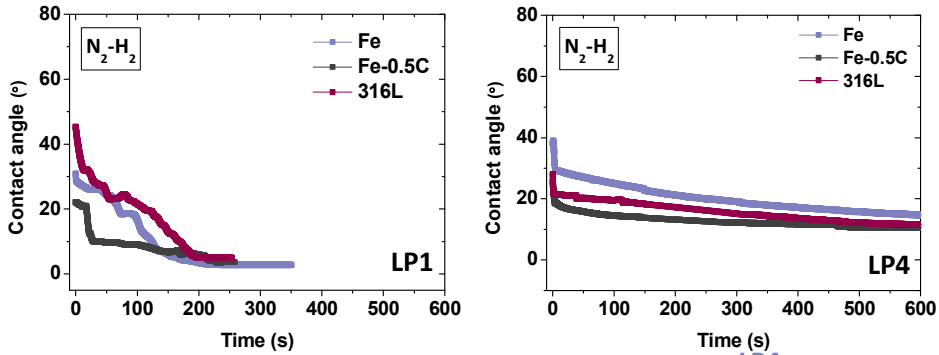


Figure IV-14. Wetting experiments of the Cu-base LP1 (left) and Ni-base LP4 (right) on different substrates performed in 95%N₂-5%H₂ atmosphere

On the basis of these experiments, it is possible to highlight the following aspects:

- The investigated liquid phases present an excellent wetting capacity even in the most unfavorable wetting conditions, on Fe substrate in Ar atmosphere where there are no available reducing agents to favor surface oxides reduction. Although sintering is generally performed under reducing conditions, the presence of a wetting liquid phase with reduced dependency to sintering conditions could be advantageous, for instance, on those surfaces where oxide reduction has not been completed. This advantageous behavior may thus be considered as a promising starting point to diminish the dimensional growth related to liquid phase formation.
- Dissolutive processes are beneficial over those surfaces where wetting is not possible, since they promote dissolution of the oxide surface that act as a wetting barrier.

4.2.4. Infiltration capacity of the liquid phases

The ability of each liquid phase to penetrate and distribute throughout the porous net is evaluated by means of infiltration experiments. The decrease in the drop height is monitored with time as a measure of the degree of penetration of the liquid into a porous substrate. Three different substrates in the green state are selected for the investigation: plain Fe, Fe-0.5%C and prealloyed Fe-1.8%Cr and experiments are performed in 95%N₂-5%H₂ atmosphere. Figure IV-15 shows the evolution of two infiltration experiments

where the height of drop has been indicated. It can be observed that the decrease in the drop height may be also accompanied by wetting and spreading phenomena.

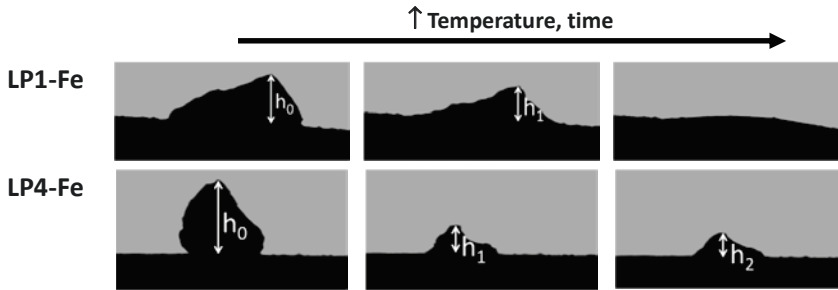


Figure IV-15. Images snapped during the infiltration process of LP1 and LP4 into a Fe porous substrate

The evolution of the drop height with time is plotted in Figure IV-16. For all cases, two kinetics of the process can be distinguished: in a first stage, kinetics is very fast and the height of the drop diminishes very rapidly, while the second stage is characterized by much lower kinetics. As in the case of wetting, kinetics of the evolution depend on the degree of dissolution afforded in each stage.

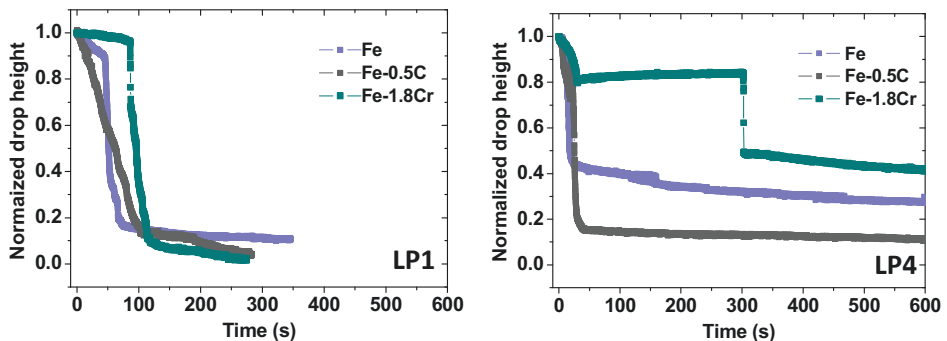


Figure IV-16. Infiltration experiments for LP1 (left) and LP4(right) into Fe-base substrates: : plain Fe, Fe-0.5%C and prealloyed Fe-1.8%Cr. The decrease of the normalized drop height is evaluated with time in 95%N₂-5%H₂ atmosphere

From the LP1 characterization it can be seen that the height of the drop rapidly diminishes and complete infiltration is achieved in less than 300 s in all substrates. LP4 infiltration, on the contrary, is suddenly halted after a first stage of rapid evolution and infiltration kinetics undergoes a significant slowdown. Complete infiltration is not achieved in any of the substrates after 600 s. The lack

of infiltration is evident in all cases, however it seems to be specially pronounced in the Fe-1.8%Cr substrate.

Examination of the cross-sections of the infiltrated substrates reveals the differences in the distribution capacity of each liquid phase (see Figure IV-17).

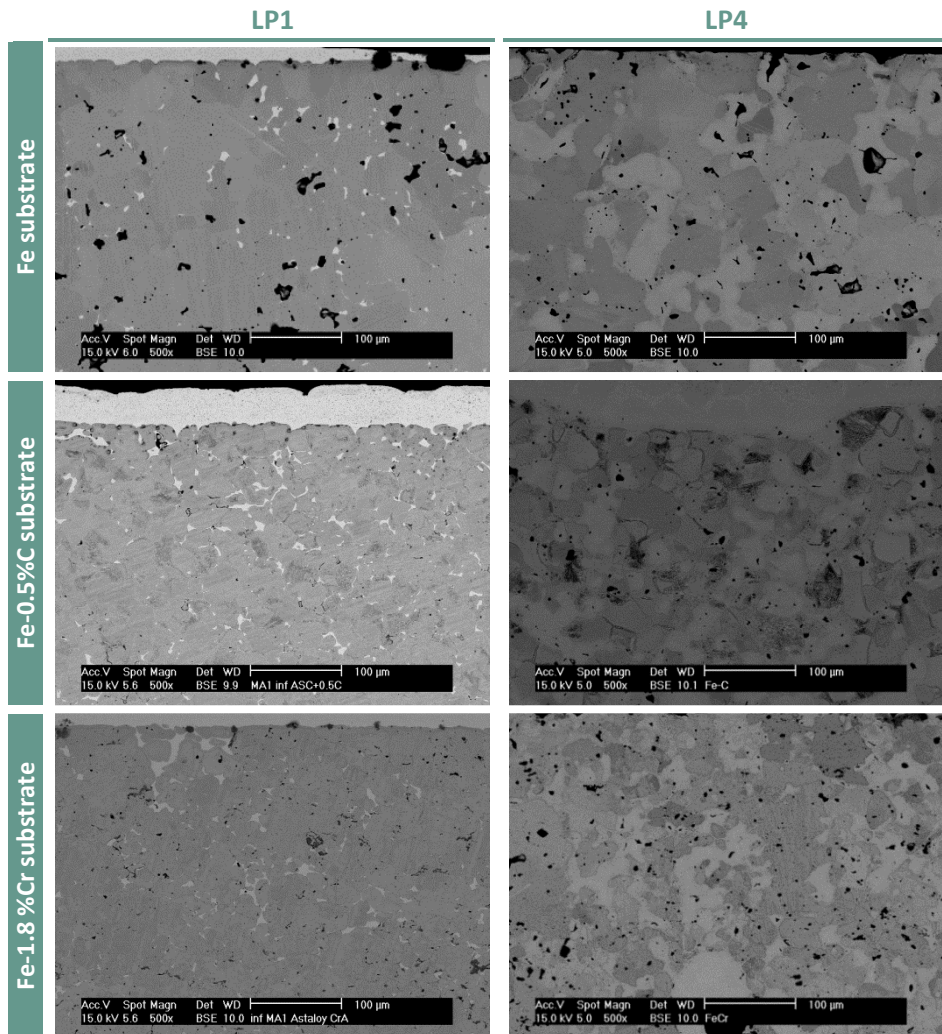


Figure IV-17. SEM images of the cross-sections from infiltrated samples performed with LP1 (left) and LP4 (right) on Fe-base substrates (plan Fe, Fe-0.5%C and prealloyed Fe-1.8%Cr) in 95%N₂-5%H₂ atmosphere

LP1 has been able to evenly distribute and it is preferentially located filling small pores and between solid particles. On the other hand, LP4 is found close to the surface forming bigger areas. Once more, the dissolutive character of the liquid seems to play a main role in the behavior of the liquid phase.

Under low dissolutive conditions complete infiltration of the liquid is favored. This is the case of LP1 which is able to penetrate through the pore net and between Fe base particles, so that a homogenous distribution of the liquid is observed.

However in the presence of a high dissolutive liquid like LP4, liquid penetration into the substrate is only possible during the first moments of the experiment due to the low interfacial reactivity that characterize this first stage. After some time, LP4 starts to dissolve the adjacent iron particles which modifies the composition of the liquid and considerably limits the distribution capacity of this liquid. It is suggested that the reduced infiltration capacity of LP4 into the Fe-1.8%Cr substrate may be connected to a more pronounced dissolutive condition between the phases.

4.3. SELECTION OF MASTER ALLOY COMPOSITIONS

All the above characterization has been used as a basis for selecting master alloy compositions. Table IV-6 summarizes the main characteristics of each group of the identified liquid phases. All candidates promote liquid phase formation with the required thermal properties and excellent wetting even in the worst-case scenario (in the absence of reducing agents in the atmosphere or substrate).

An important result is the close correlation observed between the features of the liquid phase, e.g. wettability kinetics or distribution capacity, and the degree of interaction between the phases.

With the aim of clarifying the real effect of the solubility condition in the behavior of the liquid during sintering, one master alloy from each group is atomized: the Cu-base LP1 and the Ni-base LP4, which are labelled as MA1 and MA4 respectively.

Table IV-6. Summary of the characteristics of each group of liquid phases

	Cu-base liquid phases: LP1, LP2, LP3	Ni-base liquid phases: LP4, LP5
$T_{\text{sintering}}$	1120 °C	1250 °C
Solubility between the phases	Low dissolutive capacity ~1.5 wt.% Fe	High dissolutive capacity ~35 wt.% Fe
Wettability	Excellent wetting High spreading kinetics Low interaction with the solid	Excellent wetting Low spreading kinetics Pronounced interaction with the solid
Infiltration (distribution)	Rapid and homogenous distribution Penetration through the pore net and between solid particles	Limited distribution capacity Preferential dissolution of the solid phase
Composition of the atomized powder (wt.%)	MA1: Cu-2.1Ni-1.2Si	MA4: 3.9Cu-Ni-11.6Si

REFERENCES

1. H. Du and J.E. Morral, *Prediction of the lowest melting point eutectic in the Fe-Cr-Mo-V-C system*. Journal of Alloys and Compounds, 1997. vol. 247: pp. 122-127.
2. T. Gomez-Acebo, M. Sarasola and F. Castro, *Systematic search of low melting point alloys in the Fe-Cr-Mn-Mo-C system*. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2003. vol. 27 (3): pp. 325-334.
3. R. Oro, *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida de aceros al Mn-Si*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2012, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
4. S. Sainz, V. Martínez, M. Dougan, F. Baumgaertner and F. Castro. *Sinterability, hardenability and mechanical properties of Mn-containing PM steels through the use of a specially designed Fe-Mn-C master alloy*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 2006. San Diego, CA; United States.
5. M.H. Chen, *Liquid phase sintering of iron with copper base alloy powders*, in *Department of Mechanical Engineering*. 1976, University of California: Berkeley.
6. M.H. Chen, J.L. Wang and M.R. Pickus, *Copper-base alloy for liquid phase sintering of ferrous powders*. 1978.

7. H.F. Fischmeister and L.E. Larsson, *Fast diffusion alloying for powder forging using a liquid phase*. Powder Metallurgy, 1974. vol. 17 (33): pp. 227-240.
8. N. Dautzenberg and H.J. Dorweiler, *Dimensional behaviour of copper-carbon sintered steels*. Powder Metallurgy International, 1985. vol. 17 (6): pp. 279-282.
9. W.A. Kaysser, W.J. Huppmann and G. Petzow, *Analysis of dimensional changes during sintering of Fe-Cu*. Powder Metallurgy, 1980. vol. 23 (2): pp. 86-91.
10. K. Tabeshfar and G.A. Chadwick, *Dimensional changes during liquid phase sintering of Fe-Cu compacts*. Powder Metallurgy, 1984. vol. 27 (1): pp. 19-24.
11. D.R. Amador and J.M. Torralba, *Study of PM alloyed steels with Ni-Cu prealloyed powders*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. vol. 143-144 (0): pp. 781-785.
12. B. Lindsley and T. Murphy, *Dimensional Control in Cu-Ni Containing Ferrous PM Alloys*, in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*. 2006, Metal Powder Industries Federation. pp. 140-153.
13. T. Singh, T.F. Stephenson and S.T. Campbell, *Nickel-Copper interactions in P/M steels*, in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*. 2004, Metal Powder Industries Federation. pp. 93-104.
14. S. Mocarski, D.W. Hall, R.A. Chernenkoff, D.A. Yeager and C.O. McHugh, *Master alloys to obtain premixed hardenable powder metallurgy steels*. Powder Metallurgy, 1996. vol. 39 (2): pp. 130-137.
15. R. Oro, M. Campos, J.M. Torralba and C. Capdevila, *Lean alloys in PM: From design to sintering performance*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (4): pp. 294-301.
16. H. Danninger, M. Jalilizadeh, C. Gierl and S. Bengtsson, *Chemical Reactions During Sintering of Mn and Mn-Cr Prealloyed Steels in Inert versus Reducing Atmospheres*. Materials Science Forum, 2011. vol. 672: pp. 203-206.
17. E. Hryha, L. Cajkova and E. Dudrova, *Study of reduction/oxidation processes in Cr-Mo prealloyed steels during sintering by continuous atmosphere monitoring*. Powder Metallurgy Progress, 2007. vol. 7 (4): pp. 181-197.
18. A.N. Klein, R. Oberacker and F. Thuemmler, *High strength Si-Mn-alloyed sintered steels: sinterability and homogenization*. Powder Metallurgy International, 1985. vol. 17 (2): pp. 71-74.
19. S. Mocarski, C.O. McHugh, R.A. Chernenkoff and D.A. Yeager, *Liquid phase sintered powder metal articles*. 1999, Ford Global Technologies.
20. Z. Zhang, K. Frisk, A. Salwén and R. Sandström, *Mechanical properties of Fe-Mo-Mn-Si-C sintered steels*. Powder Metallurgy, 2004. vol. 47 (3): pp. 239-246.
21. Z. Zhang and R. Sandström, *Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. vol. 363 (1-2): pp. 194-202.
22. R.M. German, P. Suri and S.J. Park, *Review: Liquid phase sintering*. Journal of Materials Science, 2009. vol. 44 (1): pp. 1-39.

23. R.N. Lumley and G.B. Schaffer, *The effect of solubility and particle size on liquid phase sintering*. Scripta Materialia, 1996. vol. 35 (5): pp. 589-595.
24. A.P. Savitskii, *Liquid phase sintering of the systems with interacting components*. 1993, Tomsk, Russia: Russian Academy of Sciences.
25. H. Danninger, *Homogenization and pore formation during sintering with transient liquid phase*. Powder Metallurgy International, 1988. vol. 20 (1): pp. 21-25.
26. R.M. German and J.W. Dunlap, *Processing of iron-titanium powder mixtures by transient liquid phase sintering*. Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science, 1986. vol. 17 A (2): pp. 205-213.
27. P.E. Zovas, R.M. German, K.S. Hwang and C.J. Li, *Activated and liquid-phase sintering - progress and problems*. Journal of Metals, 1983. vol. 35 (1): pp. 28-33.
28. M. Aizenshtein, N. Froumin, E. Shapiro-Tsoref, M.P. Dariel and N. Frage, *Wetting and interface phenomena in the B4C/(Cu-B-Si) system*. Scripta Materialia, 2005. vol. 53 (11): pp. 1231-1235.
29. N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas and B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*. 1999: Pergamon.
30. G. Kumar and K.N. Prabhu, *Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2007. vol. 133 (2): pp. 61-89.
31. G.W. Liu, F. Valenza, M.L. Muolo, G.J. Qiao and A. Passerone, *Wetting and interfacial behavior of Ni-Si alloy on different substrates*. Journal of Materials Science, 2009. vol. 44 (22): pp. 5990-5997.
32. P. Protzenko, J.P. Garandet, R. Voytovych and N. Eustathopoulos, *Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu*. Acta Materialia, 2010. vol. 58 (20): pp. 6565-6574.
33. E. Saiz, A.P. Tomsia and R.M. Cannon, *Ridging effects on wetting and spreading of liquids on solids*. Acta Materialia, 1998. vol. 46 (7): pp. 2349-2361.
34. L. Yin, A. Chauhan and T.J. Singler, *Reactive wetting in metal/metal systems: Dissolutive versus compound-forming systems*. Materials Science and Engineering A, 2008. vol. 495 (1-2): pp. 80-89.
35. R. Oro, M. Campos and J.M. Torralba, *Study of high temperature wetting and infiltration for optimising liquid phase sintering in low alloy steels*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (3): pp. 180-190.
36. N. Sobczak, M. Singh and R. Asthana, *High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems - Some methodological issues*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. vol. 9 (4-5): pp. 241-253.
37. L. Yin, B.T. Murray, S. Su, Y. Sun, Y. Efraim, H. Taitelbaum and T.J. Singler, *Reactive wetting in metal-metal systems*. Journal of Physics Condensed Matter, 2009. vol. 21 (46).

38. R. Oro, E. Bernardo, M. Campos and J. Torralba. *Spreading, wetting and infiltration behaviour in a successful reference system, Fe-C-Cu*. in *EuroPM*. 2011. Barcelona: EPMA.
39. H. Danninger and C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*. *Materials Chemistry and Physics*, 2001. vol. 67 (1-3): pp. 49-55.
40. H. Danninger, C. Gierl, S. Kremel, G. Leitner, K. Jaenicke-Roessler and Y. Yu, *Degassing and Deoxidation Processes During Sintering of Unalloyed and Alloyed PM Steels*. *Powder Metallurgy Progress*, 2002. vol. 2 (3): pp. 125-140.
41. O. Dezellus and N. Eustathopoulos, *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*. *Journal of Materials Science*, 2010. vol. 45 (16): pp. 4256-4264.
42. P. Protsenko, A. Terlain, V. Traskine and N. Eustathopoulos, *The role of intermetallics in wetting in metallic systems*. *Scripta Materialia*, 2001. vol. 45 (12): pp. 1439-1445.
43. O. Kozlova, R. Voytovych, P. Protsenko and N. Eustathopoulos, *Non-reactive versus dissolutive wetting of Ag-Cu alloys on Cu substrates*. *Journal of Materials Science*, 2010. vol. 45 (8): pp. 2099-2105.
44. P. Protsenko, O. Kozlova, R. Voytovych and N. Eustathopoulos, *Dissolutive wetting of Si by molten Cu*. *Journal of Materials Science*, 2008. vol. 43 (16): pp. 5669-5671.
45. O. Kozlova, R. Voytovych, M.F. Devismes and N. Eustathopoulos, *Wetting and brazing of stainless steels by copper-silver eutectic*. *Materials Science and Engineering A*, 2008. vol. 495 (1-2): pp. 96-101.
46. P. Protsenko, A. Terlain, M. Jeymond and N. Eustathopoulos, *Wetting of Fe-7.5%Cr steel by molten Pb and Pb-17Li*. *Journal of Nuclear Materials*, 2002. vol. 307-311 (2 SUPPL.): pp. 1396-1399.



Effects of master alloy additions on dimensional stability of steels

5.1. DIMENSIONAL BEHAVIOR OF STEELS CONTAINING MASTER ALLOY ADDITIONS	321
5.2. INFLUENCE OF THE DISSOLUTIVE CHARACTER OF THE LIQUID IN THE DIMENSIONAL STABILITY	325
5.2.1. Dilatometry study with the atomized master alloys	325
5.2.1. Comparison of MAs behavior with Cu used as a liquid promoter	329
5.3. INFLUENCE OF THE POWDER BASE IN THE DIMENSIONAL STABILITY	332
5.4. INFLUENCE OF THE ATMOSPHERE IN THE DIMENSIONAL STABILITY	338
REFERENCES	340

One of the main challenges of introducing liquid-phase forming master alloys in sintered steels lies on the control of the dimensional stability during sintering.

The formation of the liquid phase with a transient nature leads to a punctual expansion in the steel in the range of temperatures where liquid is formed and distributed. This effect has been registered in Cu-containing steels [1-4], steels with Cr [5] and Mo additions [6-8] and steels alloyed with Mn and Mn-Si based master alloys [9, 10]. The intersolubility condition between the phases in these ferrous systems, compared to the unipolar condition of conventional system for liquid phase formation, is the reason of the pronounced expansion.

The detailed characterization made on the previous chapter leads to the perfect scenario to better understand how the properties of the liquid phase influence the dimensional response of the steel. Moreover, the design of two liquid phases presenting a different degree of interaction with Fe might also help to give some light to the importance of the solubility condition in this regard.

Therefore, in this chapter the focus is held on determining the most influencing parameters on the dimensional stability of steels containing master alloy additions. In particular, special interest is put into the effect of the:

- dissolutive character of the liquid phase*
- composition of the solid phase*
- sintering atmosphere*

For this purpose, dilatometry studies are performed on Fe base steels (base powder: plain Fe, grade ASC 100.29 from Höganäs AB) and FeCr base steels (base powder: prealloyed Fe-1.8 %Cr, grade Astaloy CrA from Höganäs AB) containing 2 wt.% of the liquid phase promoter (either MA or Cu, which is used for comparison reasons).

Table V-1 summarizes the used compositions in this chapter.

Table V-1. Steel compositions used in the study of the dimensional stability

	Label	Liquid phase promoter	Steel composition, wt.%	Green density (600 MPa), g·cm ⁻³
Fe base	Fe-C	-	Fe-0.7C	7.0
	Fe-C-MA1	MA1: Cu-base Cu-2.1Ni-1.2Si d ₉₀ ~45 μm	Fe-0.7C-2MA1	7.0
	Fe-C-MA4	MA4: Ni-base 3.9Cu-Ni-11.6Si d ₉₀ ~45 μm	Fe-0.7C-2MA4	7.0
	Fe-C-Cu	Cu d ₉₀ ~45 μm	Fe-0.7C-2Cu	6.9
	FeCr-C	-	Fe-1.8Cr -0.7C	6.8
FeCr base	FeCr-C-MA1	MA1: Cu-base Cu-2.1Ni-1.2Si d ₉₀ ~45 μm	Fe-1.8Cr -0.7C-2MA1	6.8
	FeCr-C-MA4	MA4: Ni-base 3.9Cu-Ni-11.6Si d ₉₀ ~45 μm	Fe-1.8Cr -0.7C-2MA4	6.8

5.1. DIMENSIONAL BEHAVIOR OF STEELS CONTAINING MASTER ALLOY ADDITIONS

The first step is to corroborate the formation of the liquid phase during sintering at the designed temperatures, since up to now, all the thermal characterization has been made on the basis of theoretic calculations and validation on prototypes. Thermal analysis is performed on Fe and FeCr based compositions containing 2 wt.% of the atomized master alloys, see Figure V-1.

After the ferritic-austenitic allotropic transformation of iron, an endothermic peak is distinguished in all the steels, corresponding to the formation of the liquid phase. Liquidus and solidus temperatures are measured from these graphs and presented in Table V-2. As expected from the previous results, MA1 promotes liquid phase formation at around 1075 °C and MA4 at 1090 °C. In this regard, no remarkable influence of the base powder is found in this regard.

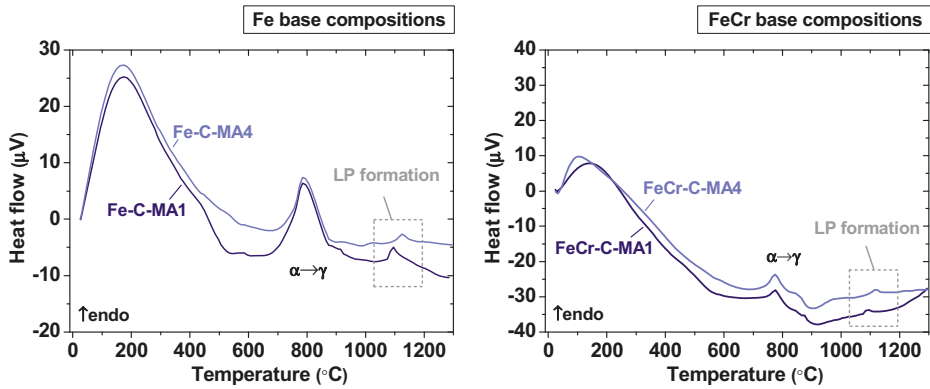


Figure V-1. DTA curves of the Fe-C-MA and FeCr-C-MA compositions in Ar atmosphere

Table V-2. Solidus and liquidus temperatures of the atomized master alloys measured from DTA curves

MA	Fe base compositions		FeCr base compositions	
	$T_{\text{solidus}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{liquidus}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{solidus}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{liquidus}} (^{\circ}\text{C})$
MA1 (base Cu)	1073	1091	1077	1090
MA4 (base Ni)	1091	1127	1093	1121

How liquid phase formation modifies the dimensional behavior of the steel is investigated through dilatometry runs. Figure V-2 shows the dilatometry curves performed on green Fe-C-MA compacts, containing 2 wt.% of the Cu-Ni-Si master alloys in Ar atmosphere. A Fe-C compact has also been included as a reference system. In each of the stages, different dimensional changes are registered whose magnitude has been measured from the graph and presented in Table V-3.

During the heating stage, the first dimensional change is related to the transformation from ferrite to austenite, which takes place around 770 °C in all steels. Therefore, the presence of MA powders does not modify this transformation temperature. At higher temperatures, however, the behavior of the alloyed steels differs from the Fe-C. In MA containing steels, an expansion is registered in the range of temperatures where melting of the master alloy occurs. But, the magnitude of this expansion is different in each steel. By plotting the first derivative of the dilatometry curves in this stage (see detail from Figure V-3) the differences in the amount of expansion are more clearly distinguished. The peak associated to liquid phase formation is by far more pronounced in the MA1 containing steel. The onset and end of this peak has been used to measure

the magnitude of swelling in the steel. Fe-C-MA1 steel presents a 0.38 % expansion compared to the 0.10 % measured in the Fe-C-MA4 sample.

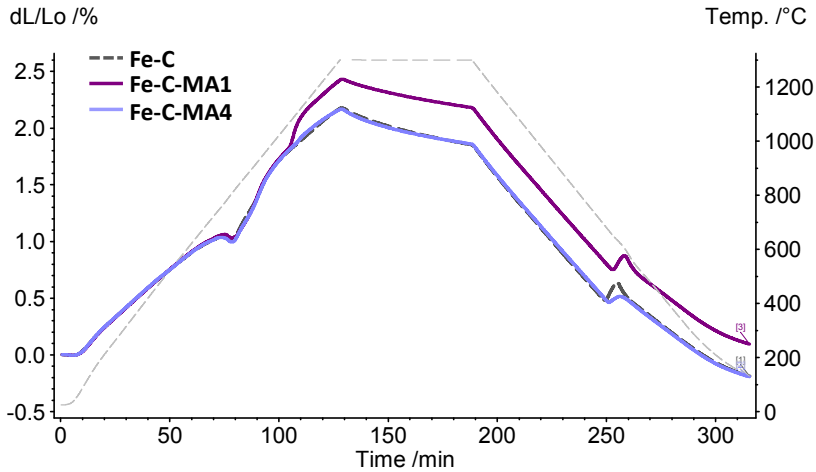


Figure V-2. Dilatometry curves of Fe base compositions: Fe-C, Fe-C-MA1 and Fe-C-MA4, performed in Ar atmosphere

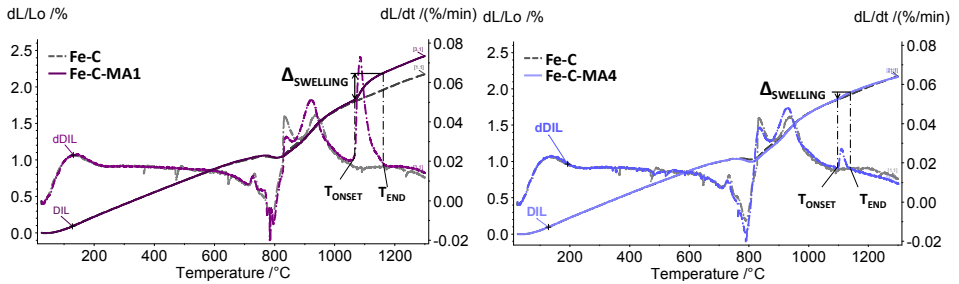


Figure V-3. Detail of the heating stage of the dilatometry curve and its derivative for the Fe-C-MA1 system (left) and Fe-C-MA4 (right), where the magnitude of the swelling effect has been measured

Table V-3. Magnitude of the dimensional changes measured on Fe base compacts during dilatometry runs performed in Ar atmosphere

	Swelling related to LP formation	Isothermal shrinkage	Total dimensional variation
Fe-C	-	-0.32%	-0.19%
Fe-C-MA1	+0.38%	-0.25%	+0.10%
Fe-C-MA4	+0.10%	-0.31%	-0.19%

Moreover, during the isothermal stage a pronounced shrinkage is observed in the three steels due to the progressive formation and growth of sinter-necks,

although slightly lower contraction is attained in the MA1 containing system. During this stage it is possible to counteract to a certain extent the amount of swelling connected to the formation of the liquid phase. When both alloyed steels are compared, adding MA4 powders is more effective in this terms and leads to better conditions to allow densification. The lower amount of swelling in combination with a more activated shrinkage leads to a negative final variation which indicates that densification has occurred. This value is very similar to the dimensional change attained in a Fe-C steel, and significantly differs from the response of the Fe-C-MA1 system, in which final swelling after sintering is attained.

All the above reveal two facts of high importance to the dimensional stability of a sintered steel. First is that the formation of the liquid inevitably leads to a punctual expansion in the steel. It has been mentioned earlier that this effect is similar to the well-known *Cu-swelling*, which is characteristic of systems with an unbalanced solubility condition between the phases (with high solubility of the liquid in the solid) [11-13]. The formation of the liquid phase and subsequent penetration has an impact on the dimensional behavior of these steels, but according to the performed experiments, the magnitude of this impact seems to be closely related to the properties of the liquid phase that is being formed. In particular, since both liquid phases present excellent wetting capacity on Fe-C and even when no reducing agents are available, the change in the swelling magnitude might be a result of the different degree of interaction between each liquid and the solid.

The solubility condition is considered one of the most influencing parameters during sintering in conventional liquid phase systems (persistent liquid phase systems). Only in the presence of a unipolar solubility (high solubility of the solid in the liquid, but no reverse solubility) it is possible to promote the chain of events that lead to rapid densification and high densities after sintering. This is the case of the W-Ni, W-Cu, W-Ni-Fe or Mo-Ni systems [14-18]. Although these systems cannot be compared to the Fe-base systems, since the phenomena favoring densification in conventional systems are not favorable in the presence of transient liquids, the extreme sensitivity shown by the conventional systems to the solubility between the phases can also affect the sinterability of the studied steels. As shown in the previous chapter, the MA4 presents a more dissolutive interaction in contact with Fe than MA1, and therefore, a solubility condition closer to the unipolar solubility. This condition seems to be the key to reduce swelling and lead to densification after sintering.

Second is that in ferrous systems where the existence of an intersolubility condition between the phases remains as the main handicap to promote fast densification after liquid formation, final densification depends on the balance between the magnitude of swelling and the shrinkage afforded during the isothermal stage. Therefore, controlling this balance is a mean of improving dimensional stability of the steels as well as the degree of densification.

5.2. INFLUENCE OF THE DISSOLUTIVE CHARACTER OF THE LIQUID IN THE DIMENSIONAL STABILITY

5.2.1. Dilatometry study with the atomized master alloys

In order to further analyze the differences in the magnitude of swelling as a result of a different solubility condition between the phases, specific dilatometry runs are designed. Interrupted sintering experiments are conducted in a quench dilatometer on green Fe-C-MA compacts, at increasing sintering temperatures between the solidus temperature of each MA composition and the sintering temperature. Microstructural investigation on quenched samples is used for tracking changes in microstructure as liquid is formed and distributed. Table V-4 shows the selected temperatures for the MA1 and MA4 containing steels.

Table V-4. Selected temperatures for interrupted sintering experiments in a quench dilatometer, performed in Ar atmosphere

Sintering steps	Description	Temperatures (°C)	
		MA1 containing steels	MA4 containing steels
S1	$T_1 > T_{\text{solidus}}$	1075	1090
S2	$T_2 = T_1 + 5\text{ °C}$	1080	1095
S3	$T_3 = T_1 + 10\text{ °C}$	1085	1100
S4	$T_3 < T_4 < T_{\text{sintering}}$	1095	1120
S5	$T_5 = T_{\text{sintering}}$	1120	1250

Dilatometry curves from the interrupted experiments are depicted in Figure V-4. After the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation the expansion is registered in both families of steels, whose magnitude increases with the temperature, see Table V-5 which summarizes the amount of swelling at each stage. As in the previous dilatometry runs, expansion is considerably more pronounced when MA1 powders are used as liquid phase promoter.

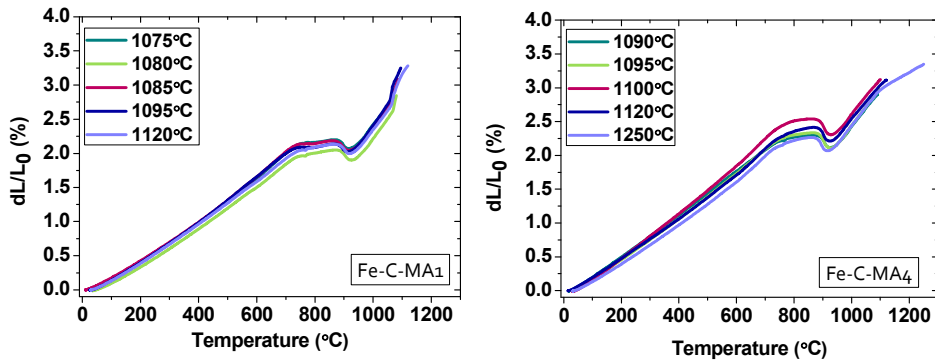


Figure V-4. Dilatometry curves from the interrupted sintering experiments on Fe base compositions containing MA1 (left) and MA4 (right)

Table V-5. Magnitude of swelling at increasing temperatures registered during interrupted sintering experiments on Fe base compositions containing MA additions

Step	Fe-C-MA1		Fe-C-MA4	
	Temperature (°C)	Magnitude of swelling (%)	Temperature (°C)	Magnitude of swelling (%)
S1	1075	0.17	1090	0
S2	1080	0.24	1095	0.05
S3	1090	0.34	1100	0.12
S4	1095	0.47	1120	0.23
S5	1120	0.59	1250	0.41

The most representative quenched microstructures from these interrupted experiments are shown in Figure V-5. In all cases pearlitic microstructures with different amounts of free liquid phase are observed. First stage (S1) is performed slightly above the solidus temperature of each master alloy composition. In the case of the Fe-C-MA1 steel, MA1 powders have melted and the formed liquid phase has been able to rapidly spread and distribute, leading to the formation of secondary porosity. The liquid is preferentially located filling small pores or at grain/particle boundaries.

This behavior confirms the results from the previous characterization (*Chapter 4*), since low dissolutive processes favor the rapid and homogenous distribution of the molten alloy throughout the steel. With increasing temperature, interdiffusion processes are enhanced and removal of the liquid by solid-solution becomes noticeable in the subsequent stages (S2 and S3), which significantly reduces the amount of available liquid phase in the steel.

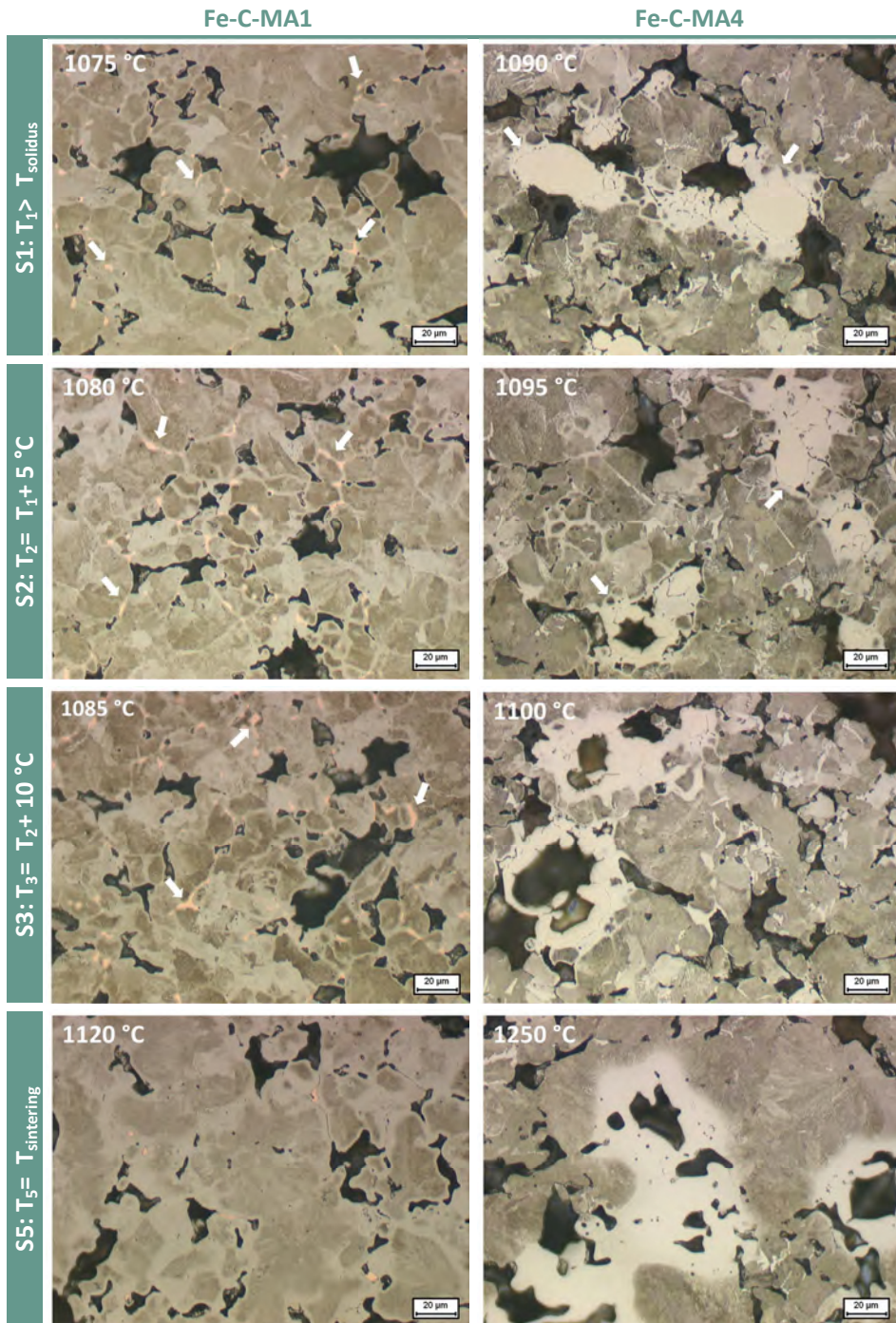


Figure V-5. Sequence of the most representative quenched microstructures obtained at different stages of sintering during the interrupted sintering experiments: (left) Fe-C-MA1 system and (right) Fe-C-MA4 system

Once sintering temperature is reached (S5), the majority of the liquid has been consumed and only a small quantity of liquid is present. A homogenous pearlitic microstructure enriched in alloying elements from the liquid is observed at the beginning of sintering. The fact that nearly all the available liquid is consumed before sintering temperature has been attained means that further homogenization would mainly occur in the solid state during the isothermal stage.

In the presence of a highly dissolutive liquid such as MA4, microstructure evolution is significantly different. In the first stage, a prevailing pearlitic microstructure and the presence of un-melted master alloy particles are easily distinguished. Unlike liquid MA1 containing steels, the first liquid that is formed remains in the neighboring areas where it is created and preferentially starts to dissolve the adjacent iron base particles.

As heating progresses, higher amounts of liquid are created and further iron dissolution is possible. This intense iron dissolution changes the liquid composition and limits the advance of the liquid front. Thus, the formation of large high-alloyed areas rich in alloying elements from the liquid is promoted nearby the areas where liquid has been created (around secondary pores). When sintering temperature is reached, the presence of austenitic area with high concentration of alloying elements from the liquid is easily distinguished.

These results evidence the intimate relationship between the solubility condition and the behavior of the liquid phase during a real sintering process. The difference in the distribution capacity of each liquid explains the differences registered in the magnitude of swelling.

It has been shown that in the presence of a liquid with good wetting and low dissolutive character, which is the case of MA1, rapid spreading and penetration of the liquid is favored. This liquid acts as an efficient distributor of the alloying elements and homogenization enhancer. However, this excellent distribution and penetration capacity has a marked impact on the dimensions of the steel and leads to significant extent of expansion within the heating stage.

The magnitude of swelling is only diminished in the presence of a wetting high dissolutive liquid such as MA4, whose distribution capacity is significantly affected. In turn, the lower extent of distribution of MA4 favors the formation of more heterogeneous microstructures, with high concentration of alloying elements in specific areas.

To complement the study, a Fe-C-MA1 and a Fe-C-MA4 steel have been sintered in a continuous furnace (at 1120 and 1250 °C respectively, in 95%N₂-5%H₂ during 30 min). The microstructures of both steels are shown in Figure V-5, which clearly reveal the differences in the degree of homogenization afforded in each case. In the Fe-C-MA4 steel, high strength areas around to the secondary pores (martensitic-austenitic areas) are promoted due to intense dissolution on these places and high concentration of alloying elements.

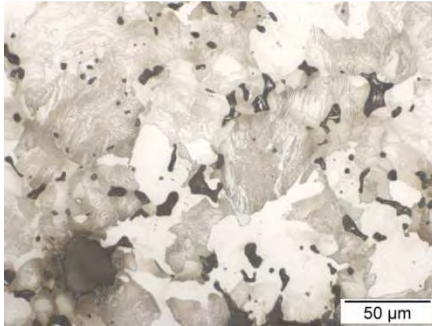
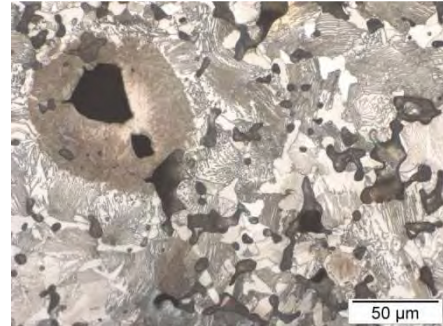
Fe-C-MA1**Fe-C-MA4**

Figure V-6. Microstructures of Fe-0.7C-2MA steels containing (left) MA1 and (right) MA4 powders. Sintering is performed in a continuous belt furnace in 95%N₂-5%H₂ during 30 min containing at 1120°C and 1250°C respectively

5.2.1. Comparison of MAs behavior with Cu used as a liquid promoter

At this point it is interesting to compare the behavior of the designed liquid phases during sintering with the well-known behavior of liquid Cu. Equivalent interrupted sintering experiments are performed with Fe-C-Cu compacts (with the same nominal compositions than Fe-C-MA systems) between the melting temperature of Cu and the sintering temperature.

Figure V-7 shows the dilatometry curves at increasing temperatures, where the Cu-swelling effect [1, 2] is clearly recognized from the change in the slope at 1085 °C, after melting of the Cu particles. The magnitude of swelling at each step is depicted in Table V-6.

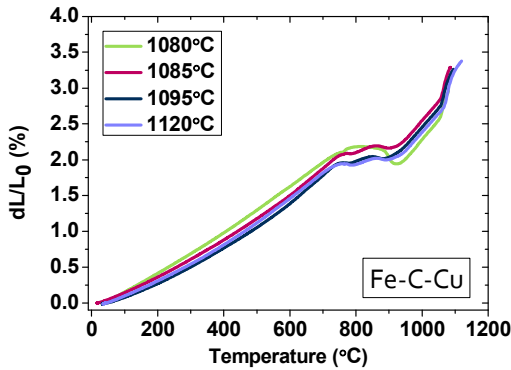


Figure V-7. Dilatometry curves from the interrupted sintering experiments on Fe-C-Cu compacts

Table V-6. Magnitude of swelling registered during interrupted sintering experiments on Fe-C-Cu compacts

Temperature (°C)	Magnitude of swelling (%)
1080	0.375
1085	0.431
1095	0.527
1120	0.663

Analysis of the microstructural development (Figure V-8) reveals the excellent capacity of liquid Cu rapidly distribute through the available pore net and penetrate through Fe particles and grain boundaries. The behavior of liquid Cu and its diffusion paths are comparable to those observed in the case of the MA1. This is expected since both liquids present a low dissolutive character in contact with Fe which does not affect their capacity to flow, but inevitably leads to a pronounced swelling in the range of temperatures where melting and distribution occurs.

The magnitude of swelling promoted in the Cu and MA containing steels are represented with temperature in Figure V-9. It is important to mention that the quantification of swelling here depicted is used for comparison and shows a trend in the behavior of each liquid, however higher amount of measurements and an accurate calibration of the dilatometer would be needed for obtaining precise statistics.

From the graph it can be seen that both designed liquid phases present an improved behavior over liquid Cu, since lower degree of swelling is promoted. The benefits of sintering in the presence of dissolutive liquid (MA4) are clearly seen.

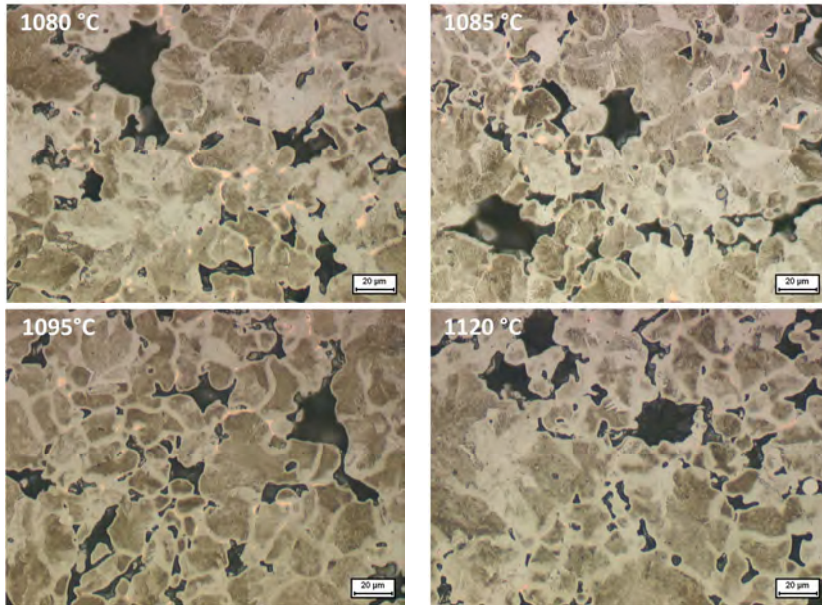


Figure V-8. Sequence of quenched microstructures of Fe-C-Cu steels obtained during the interrupted sintering experiments

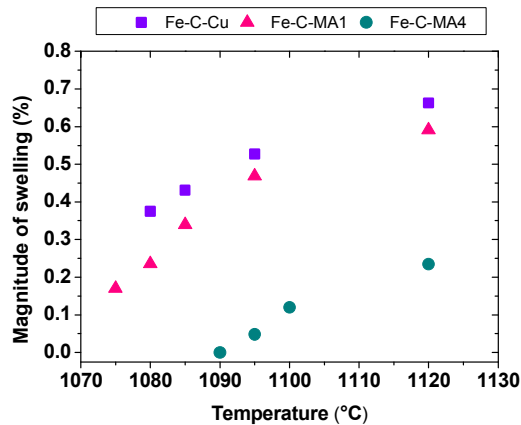


Figure V-9. Comparison of the magnitude of swelling linked to the liquid phase formation and penetration in Fe base compact containing Cu, MA1 and MA4 additions

The most relevant aspect of these results is the difference in the degree of swelling between the Cu and MA1 containing steels, since both liquids present a similar solubility condition with Fe. The main difference between both liquids lies on their wetting capacity under non-reducing conditions. It is mentioned earlier that Cu presents a non-wetting behavior on Fe, with contact angle values around

110 °, in the absence of H₂ or carbon in the solid phase, which help to reduce Fe-oxides and promote the required conditions for wetting. While MA1 presents excellent wetting even in a non-favorable scenario. Even if sintering is carried out in reducing conditions (like the situation here analyzed, since carbon is admixed), this reduced sensitivity of the liquid to surface conditions helps to avoid punctual non-wetting situation over unreduced oxides, which in turn leads to an overall lower swelling effect. This advantageous behavior together with the fact that liquid is more gradually formed from the MA powder contribute to diminish the expansion in this range of temperatures.

5.3. INFLUENCE OF THE POWDER BASE IN THE DIMENSIONAL STABILITY

Since the idea is to incorporate the designed Cu-Ni-Si master alloys powders to different Fe base powders, it is intended to evaluate the effects of liquid phase formation on dimensional stability of Cr-alloyed steels (obtained from Fe-1.8 wt.% Cr prealloyed powders).

Analogous interrupted sintering experiments are performed on Cr-alloyed steels with the same carbon and master alloy additions. Figure V-10 shows the dilatometry curves for FeCr-C-MA1 and FeCr-C-MA4 compacts. Above the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation (which starts around 860 °C), the expansion linked to liquid phase formation is recognizable in both steels.

But the magnitude in each group of steels differs as in the case of Fe base compacts, and more pronounced swelling is registered in the MA1 containing compositions (see Table V-7). It is noticeable the shrinkage tendency that follows the small swelling produced by melting of MA4 particles, which was not observed in Fe-C-MA4 compacts. In the dilatometry curve at 1250 °C, it is clearly seen the high activation of the sintering processes as a result of the formation of the liquid, which allows counteracting the amount of swelling before the onset of the isothermal sintering stage.

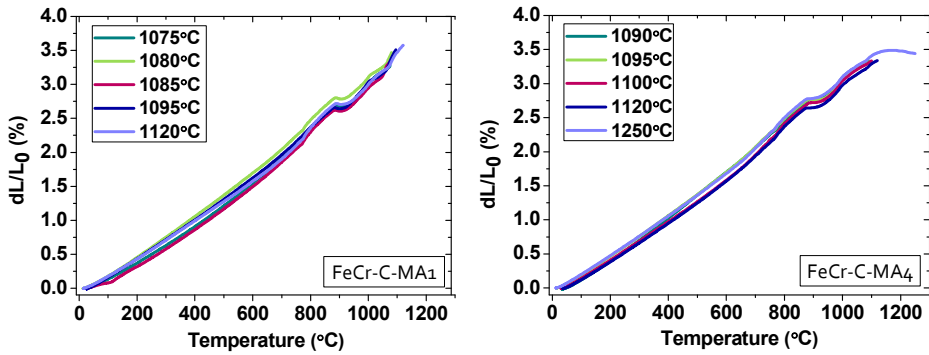


Figure V-10. Dilatometry curves from the interrupted sintering experiments on FeCr base compositions containing MA1 (left) and MA4 (right)

Table V-7. Magnitude of swelling at increasing temperatures registered during interrupted sintering experiments on FeCr base compositions

Step	FeCr-C-MA1		FeCr-C-MA4	
	Temperature (°C)	Magnitude of swelling (%)	Temperature (°C)	Magnitude of swelling (%)
S1	1075	-	1090	-
S2	1080	0.16	1095	0.01
S3	1090	0.26	1100	0.08
S4	1095	0.33	1120	0.09
S5	1120	0.34	1250	0.07

Microstructural development is tracked in both families of steels, see Figure V-11. Martensitic microstructures with different volumes of free liquid phase are distinguished in all the steps. However, the mobility of the liquid phase, and therefore, distribution and diffusion paths in each family of steels is related to the characteristics of each liquid phase.

Similarly to the Fe base compositions, liquid MA1 rapidly distributes and penetrates through particles and grain boundaries. This significantly reduces diffusion distances and the alloying elements are effectively incorporated to Fe-Cr matrix before sintering temperature is attained, which leads to no visible liquid phase at 1120 °C. On the other hand, liquid MA4 present an intense dissolutive behavior which forces this liquid to stay in the vicinity where it is created, giving rise to high-alloyed areas in the microstructure.

Although the behavior of the liquids when Cr-prealloyed powders are used is comparable to plain Fe powders, the amount of swelling registered at each step is different. Figure V-12 compares the magnitude of swelling measured in the studied steels. In all steps, lower expansion is observed in the alloyed FeCr compositions. This difference is more pronounced as sintering temperature approaches, indicating a more efficient activation of the sintering mechanisms by liquid formation in Cr-alloyed compositions. This is especially noticeable when MA4 powders are used.

Of course some contribution to this improvement may come from the base powder (FeCr powders behave differently to plain Fe), but in the first steps close to the range temperatures of liquid phase formation it is possible to directly link the lowered swelling to a different behavior of the liquid in contact with the solid [19, 20]. A change in the composition of the solid phase may introduce a change in the solubility condition between the phases, e.g. a more dissolutive condition between the phases may explain this improved dimensional behavior.

From the micrographs it is not possible to observe remarkable changes, but during the initial characterization of the liquid phases (in Chapter 4), the use of Cr-alloyed substrates showed differences in the degree of interaction between the phases. More intense dissolutive processes were observed which strongly modified the infiltration capacity of the liquids, with significant impact on the Ni-base liquid (MA4).

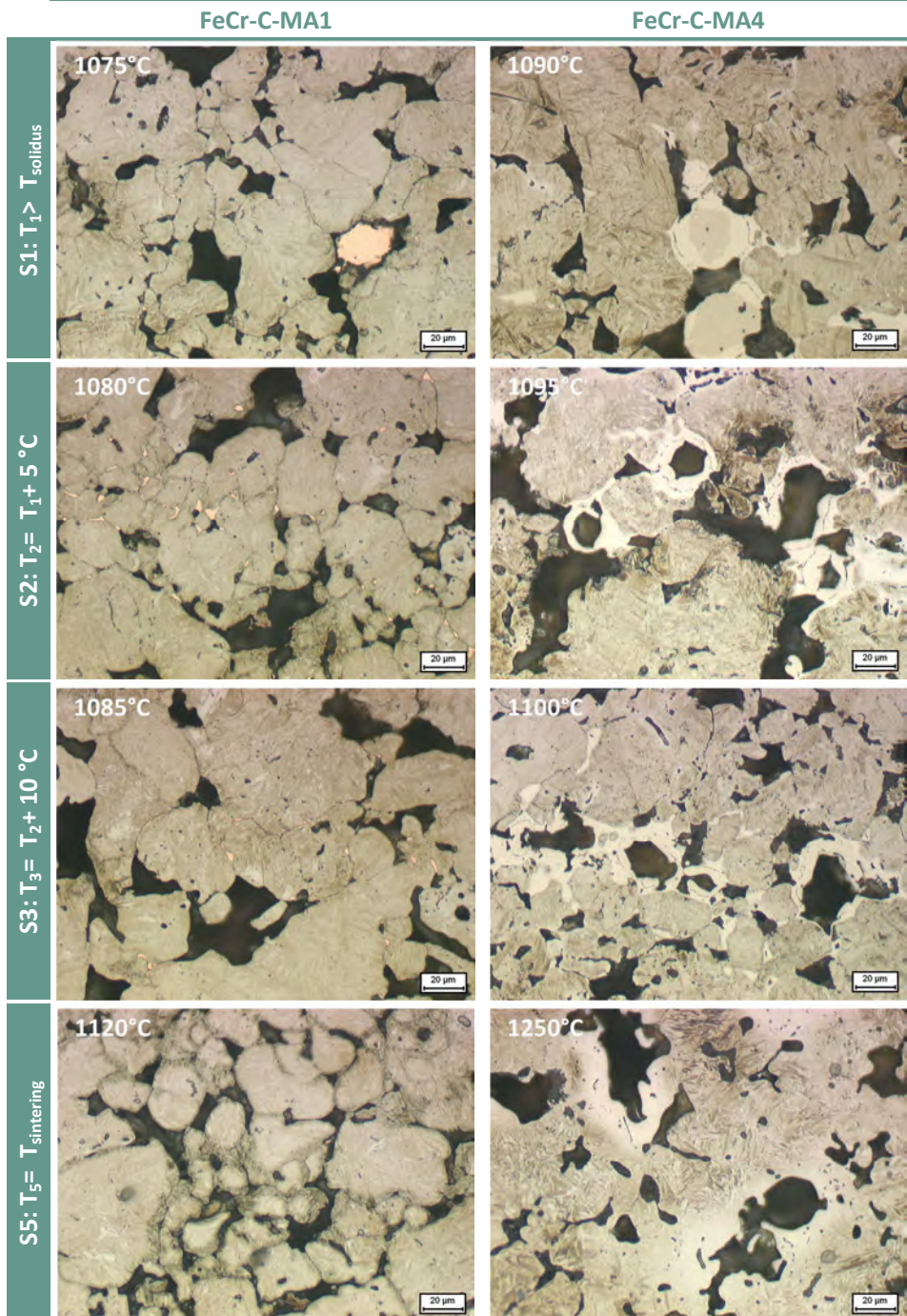


Figure V-11. Sequence of the most representative quenched microstructures obtained at different stages of sintering during the interrupted sintering experiments: (left) FeCr-C-MA1 system and (right) FeCr-C-MA4 system

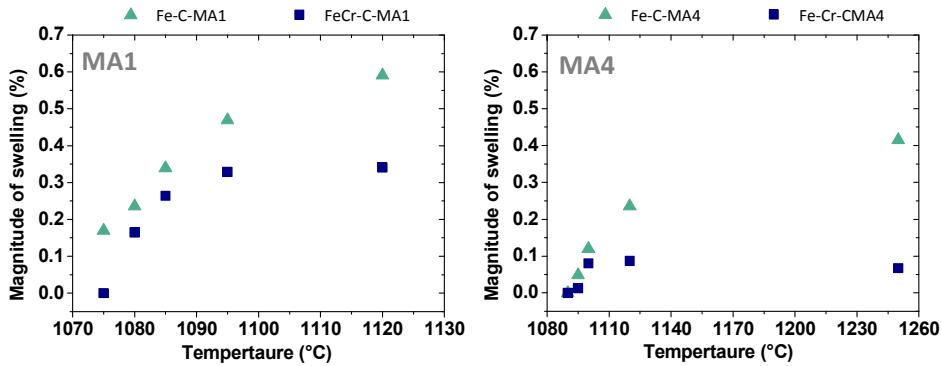


Figure V-12. Comparison of the magnitude of swelling linked to the liquid phase formation and penetration in plain Fe base and FeCr base compacts containing (left) MA1 and (right) MA4 additions

Figure V-13 shows the dilatometry curves under non-forced cooling for Cr-alloyed compacts with MA additions and a FeCr as a reference compact. Both during the heating stage and the isothermal step, remarkable differences are found between the two alloyed systems (dimensional changes are shown in Table V-8). This leads to a different dimensional balance after sintering, and higher amount of densification is afforded when the high dissolutive MA4 is present.

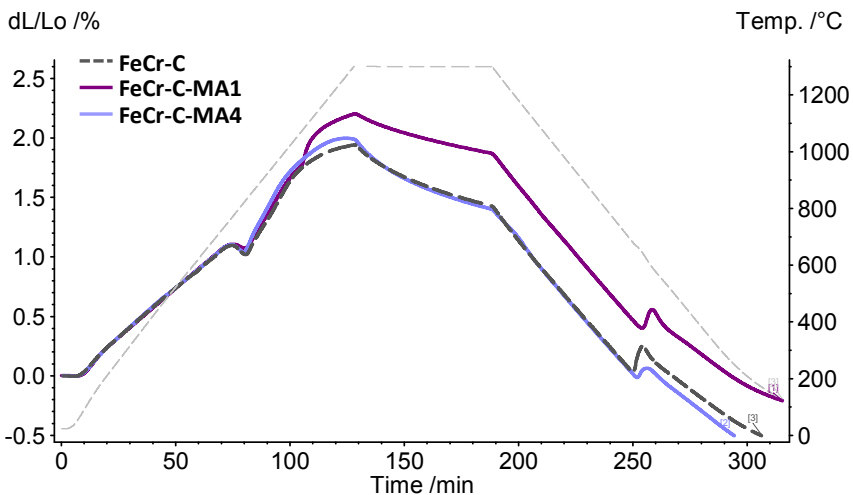


Figure V-13. Dilatometry curves of Cr-alloyed base compositions: FeCr-C, FeCr -C-MA1 and FeCr -C-MA4, performed in Ar atmosphere

Table V-8. Magnitude of the dimensional changes measured on Cr-alloyed base compacts during dilatometry runs performed in Ar atmosphere

	Swelling related to LP formation	Isothermal shrinkage	Total dimensional variation
FeCr-C	-	-0.51%	-0.57%
FeCr-C-MA1	+0.33%	-0.34%	-0.21%
FeCr-C-MA4	+0.07%	-0.59%	-0.67%

For comparison reasons, the magnitude of the identified dimensional changes in the dilatometry curves (swelling due to liquid phase formation, shrinkage in the isothermal stage and the total dimensional variation) from Fe and Cr-alloyed base systems are plotted together in Figure V-14. Liquid phase formation leads to certain swelling in all cases, but its magnitude is lowered in the presence of the high dissolutive MA4 liquid or with Cr-alloyed powders. The interaction between the phases is the key of this stage, which in turn highlights the importance of precisely assessing this parameter from the design step. In this study the optimization of the liquid phases has been made on plain Fe solid phase, but these results evidence that the composition of the powder base also plays a main role and should be then considered as a design factor.

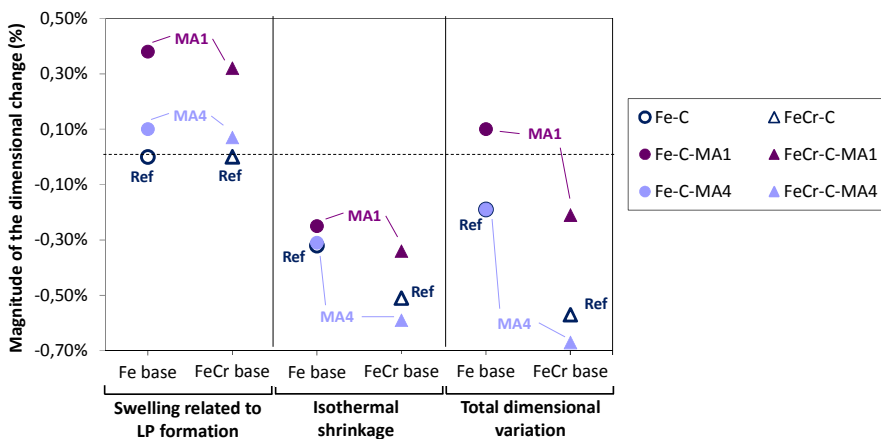


Figure V-14. Magnitude of the dimensional changes measured in the dilatometry curves of Fe and FeCr base compositions, performed in Ar atmosphere

The magnitude of shrinkage is especially pronounced in the FeCr-C-MA4 compact, which is in part favored by the use of Cr-alloyed powders, but in the presence of this liquid, sintering mechanisms are significantly activated. The

difference in the balance between both stages leads to different degrees of densification in the steels. MA1 containing steels show much lower dimensional variation, while MA4 containing steels present strong densification tendency.

5.4. INFLUENCE OF THE ATMOSPHERE IN THE DIMENSIONAL STABILITY

Another controlling parameter of the dimensional stability of sintered steels when liquid phases are involved is the atmosphere. Careful choice and control of the atmosphere is essential to assure the removal of the surface oxides [21-24] that allow proper wetting of the liquid on the solid particles [25-27]. In order to know the direct link between the atmosphere and the dimensional stability of steels modified with Cu-Ni-Si, dilatometry studies are carried out under Ar, 95%N₂-5%H₂ and pure H₂ atmosphere on Fe and Cr-alloyed steels.

The dilatometry curves of the investigated steels are shown in Figure V-15. The first derivative of curve during the heating stage is also plotted (right column) in order to more easily distinguish the effect of the atmosphere on the magnitude of swelling associated to liquid phase formation.

The main effect of the atmosphere is observed during the heating stage, but depending on the type of admixed master alloy different responses are identified. Higher differences in the magnitude of swelling are observed in the MA1 containing steels (both Fe and FeCr compositions), while the extent of expansion is very similar in the MA4 containing steels under all atmospheres. Table V-9 shows the measured values in each condition.

Sintering in Ar leads to the major expansion during formation and penetration of liquid MA1 in comparison to H₂ containing atmospheres. The major sensitivity of this liquid to the atmosphere is related to the excellent capacity of this liquid phase to distribute. Even if this liquid presents an excellent wettability regardless the atmosphere or substrate composition, the combined presence of a reducing agent in the atmosphere (H₂) and carbon in the substrate lowers the initial contact angle values and allows spreading with slightly lower contact angles. During spreading, the small change in the wettability may lead to lower overall dimensional impact. This situation is not observed in MA4 containing steels, due to the incapacity of this liquid phase to flow and penetrate.

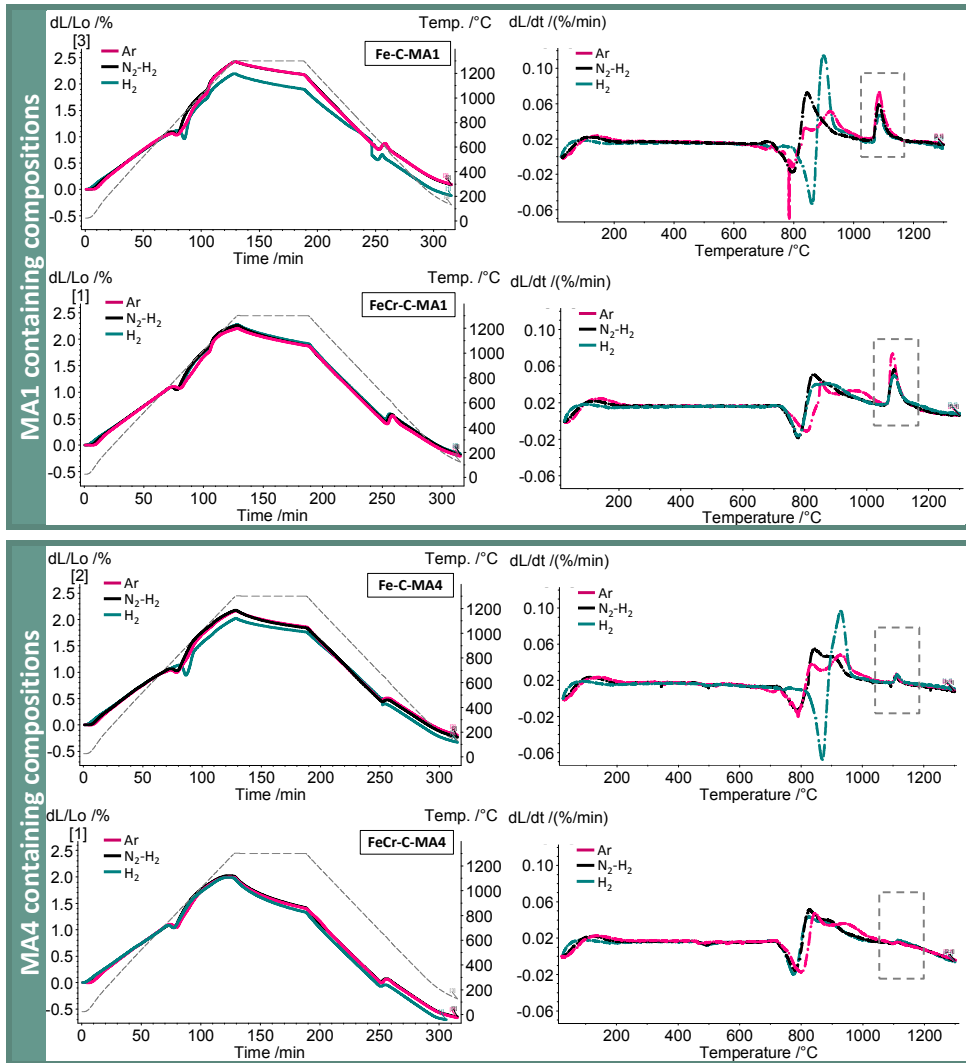


Figure V-15. (Left) Dilatometry curves carried out in Ar, 95%N₂-5%H₂ and pure H₂ on Fe and Fe-Cr composition containing MA1 and MA4 additions (b) first derivative of each curve during the heating stage

Table V-9. Magnitude of swelling due to liquid phase formation under different atmospheres measured from dilatometry curves performed on Fe and FeCr compositions containing MA powders

	Ar	N ₂ -H ₂	H ₂
Fe-C-MA1	+0.38%	+0.33%	+0.29%
FeCr-C-MA1	+0.33%	+0.28%	+0.28%
Fe-C-MA4	+0.10%	+0.10%	+0.10%
FeCr-C-MA4	+0.07%	+0.07%	+0.07%

REFERENCES

1. N. Dautzenberg and H.J. Dorweiler, *Dimensional behaviour of copper-carbon sintered steels*. Powder Metallurgy International, 1985. vol. 17 (6): pp. 279-282.
2. S.J. Jamil and G.A. Chadwick, *Investigation and analysis of liquid phase sintering of Fe-Cu and Fe-Cu-C compacts*. Powder Metallurgy, 1985. vol. 28 (2): pp. 65-71.
3. W.A. Kaysser, W.J. Huppmann and G. Petzow, *Analysis of dimensional changes during sintering of Fe-Cu*. Powder Metallurgy, 1980. vol. 23 (2): pp. 86-91.
4. K. Tabeshfar and G.A. Chadwick, *Dimensional changes during liquid phase sintering of Fe-Cu compacts*. Powder Metallurgy, 1984. vol. 27 (1): pp. 19-24.
5. H. Danninger, R. Pöttschacher, S. Bradac, A. Šalák and J. Seyrkammer, *Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders*. Powder Metallurgy, 2005. vol. 48 (1): pp. 23-32.
6. H. Danninger, *Sintering of Mo alloyed P/M structural steels*. Powder Metallurgy International, 1988. vol. 20 (4): pp. 7-11.
7. H. Danninger and C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2001. vol. 67 (1-3): pp. 49-55.
8. R.M. German, K.S. Hwang and D.S. Madan, *Analysis of Fe-Mo-B sintered alloys*. Powder Metallurgy International, 1987. vol. 19 (2): pp. 15-18.
9. F. Castro, M. Sarasola, F. Baumgaertner, M. Dougan, S. Mitchell, K. Lipp, H.J. Bender, C. Coffin and J. Dunkley. *Alloying and sintering behaviour of selected iron-graphite-master alloy powder mixtures*. in *EuroPM 2005: Congress & Exhibition*. 2005. Prague: EPMA.
10. R. Oro, *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida de aceros al Mn-Si*. 2011, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
11. R.M. German, P. Suri and S.J. Park, *Review: Liquid phase sintering*. Journal of Materials Science, 2009. vol. 44 (1): pp. 1-39.
12. A.P. Savitskii, *Liquid phase sintering of the systems with interacting components*. 1993, Tomsk, Russia: Russian Academy of Sciences.
13. P.E. Zovas, R.M. German, K.S. Hwang and C.J. Li, *Activated and liquid-phase sintering - Progress and problems*. Journal of Metals, 1983. vol. 35 (1): pp. 28-33.
14. W.J. Huppmann, H. Riegger, W.A. Kaysser, V. Smolej and S. Pejovnik, *The elementary mechanisms of liquid phase sintering - I. Rearrangement*. Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques, 1979. vol. 70 (11): pp. 707-713.
15. W.J. Huppmann, H. Riegger and G. Petzow, *Liquid phase sintering of the model system W-Ni*. Science of Sintering, 1978. vol. 10 (1): pp. 45-52.

16. W.A. Kaysser and G. Petzow, *Present state of liquid phase sintering*. Powder Metallurgy, 1985. vol. 28 (3): pp. 145-150.
17. J.K. Park, S.J.L. Kang, K.Y. Eun and D.N. Yoon, *Microstructural change during liquid phase sintering of W-Ni-Fe alloy*. Metallurgical Transactions A, 1989. vol. 20 (5): pp. 837-845.
18. J.X. Liu and R.M. German, *Rearrangement densification in liquid-phase sintering*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2001. vol. 32 (12): pp. 3125-3131.
19. N. Eustathopoulos, Nicolas, MG., Drevet, B., *Wettability at high temperatures*. Pergamon Materials Series. Vol. Volume 3. 1999: Pergamon.
20. G.W. Liu, F. Valenza, M.L. Muolo, G.J. Qiao and A. Passerone, *Wetting and interfacial behavior of Ni-Si alloy on different substrates*. Journal of Materials Science, 2009. vol. 44 (22): pp. 5990-5997.
21. D. Chasoglou, E. Hryha and L. Nyborg, *Effect of process parameters on surface oxides on chromium-alloyed steel powder during sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2013. vol. 138 (1): pp. 405-415.
22. H. Danninger and C. Gierl, *New alloying systems for ferrous powder metallurgy precision parts*. Science of Sintering, 2008. vol. 40 (1): pp. 33-46.
23. E. Hryha, C. Gierl, L. Nyborg, H. Danninger and E. Dudrova, *Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese*. Applied Surface Science, 2010. vol. 256 (12): pp. 3946-3961.
24. E. Hryha and L. Nyborg, *Oxide Transformation in Cr-Mn-Prealloyed Sintered Steels: Thermodynamic and Kinetic Aspects*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2013: pp. 1-12.
25. O. Dezellus and N. Eustathopoulos, *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*. Journal of Materials Science, 2010. vol. 45 (16): pp. 4256-4264.
26. J.G. Li and J. Gao, *Influence of sintering atmospheres on the wetting behaviors of titanium dioxides by molten metals*. Materials Letters, 2006. vol. 60 (11): pp. 1323-1326.
27. R. Oro, M. Campos, J. Torralba and C. Capdevila. *Lean steels through the use of Mn-Si master alloys: alloy design and sintering performance*. in *World PM 2012: World Congress and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 2012. Yokohama, Japan.



Influence of microstructure in fracture behavior of steels

- 6.1. MICROSTRUCTURAL ASPECTS 345
- 6.2. MECHANICAL CHARACTERIZATION OF THE STEELS USING MICRO-SAMPLES 347
- 6.3. EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON LOCAL STRAIN DISTRIBUTION..... 349
 - 6.3.1. Influence of porosity in the distribution of local plastic strains 356
 - 6.3.2. Influence of local microstructure in the distribution of local plastic strains 357
- 6.4. IN-SITU ANALYSIS OF FRACTURE BEHAVIOR 360
- REFERENCES 367

The previous results have evidence till which extent the behavior of the liquid phase (wettability, distribution capacity, dissolutive character) conditions the characteristics of the sintered steel. It has been shown that it is possible to tailor the degree of homogeneity of the microstructure through a proper design of liquid phase and its interaction in contact with the solid phase.

In this section the relationship between the developed microstructure and the fracture behavior is analyzed. It is intended to gain some knowledge about the influence of microstructural aspects (microconstituents and porosity) in the distribution of local plastic strains and fracture development in the steels, when an axial stress is applied.

For, this purpose continuous monitoring of fracture is performed through in-situ tensile tests inside the SEM. An array of microstructures is generated using different base powders (plain Fe and Cr-prealloyed steel powders), master alloys and sintering conditions. The inspected compositions are summarized in Table VI-1 as well as the sintering conditions used in each case. It should be noted that the selection of the temperature is based on the characteristics of the admixed master alloy. MA1 has been designed for promoting liquid phase at low temperatures while MA4 at high temperatures. One of the steels has been sinter-hardened through a two-step sintering cycle

The in-situ characterization is performed pursuing two objectives:

- *Study of the local strain distributions and their evolution in regard to the local microstructure as global strain in the material increases. By means of Digital Image Correlation (DIC) technique, plastic strain maps are calculated from the SEM images obtained during the in-situ analysis.*
- *In-situ identification of preferential sites for crack initiation and propagation. Post-mortem analysis of the fracture line and the fracture surface complete this study.*

Table VI-1. Compositions and sintering conditions for the obtaining steels with different microstructures C.R.=cooling rate

Label	Master alloy	Nominal composition of the steel, wt. %	Sintering conditions
Fe+MA1	MA1	Fe-0.5C-1MA	1120 °C- 30 min
FeCr+MA1	$d_{50} \sim 24 \mu\text{m}^*$	Fe-1.8Cr-0.5C-1MA	C.R.~ 0.8 °C/s
Fe+MA4	$d_{50} \sim 24 \mu\text{m}^*$	Fe-0.5C-1MA	1250 °C- 30 min C.R.~ 0.8 °C/s
FeCr+MA4 SH		Fe-1.8Cr-0.5C-1MA	1250 °C- 30 min, C.R.~ 0.8 °C/s seguido de 1120 °C- 30 min, C.R.~ 1.8 °C/s
Fe+2MA4		Fe-0.7C-2MA	1250 °C- 30 min
FeCr+2MA4		Fe-0.5C-2MA	C.R.~ 0.8 °C/s

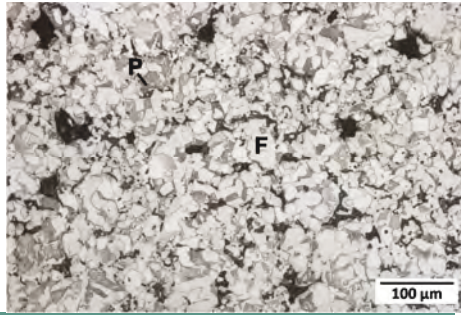
**Particle size distribution of the master alloys powders is around: $d_{10} \sim 9 \mu\text{m}$, $d_{50} \sim 24 \mu\text{m}$, $d_{90} \sim 50 \mu\text{m}$*

6.1. MICROSTRUCTURAL ASPECTS

Figure VI-1 presents the variety of microstructures used in this study. The proportion and distribution of the present phases in each steel depends on the used powder base, the admixed master alloy and the applied sintering conditions.

Ferritic-pearlitic microstructures are observed in Fe base compositions, with presence of martensitic areas if MA4 is admixed. A prevalent pearlitic microstructure is distinguished for the FeCr+MA1 steel. The bainitic-martensitic microstructure corresponds to the sinter-hardened FeCr steel containing MA4 addition. Both steels admixed with MA4 powders show the presence of high strength areas close to the secondary pores as a consequence of the limited distribution capacity of this dissolutive liquid.

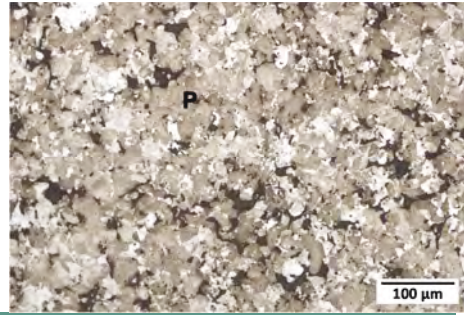
Moreover, the higher values of sintered density in these steels are related to higher sintering temperature (1250 °C instead of 1120 °C for the MA1 containing steels).

Fe+MA1**Ferrite+pearlite**

$$\rho_s = 7.14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Total porosity: 9.7 %

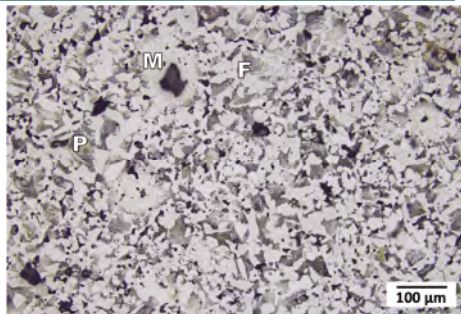
Open porosity: 6.5 %

FeCr+MA1**Fine pearlite+ferrite**

$$\rho_s = 7.01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Total porosity: 10.6 %

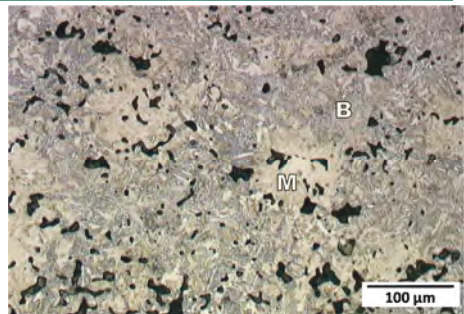
Open porosity: 6.2 %

Fe+MA4**Ferrite+pearlite+martensite**

$$\rho_s = 7.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Total porosity: 8.7 %

Open porosity: 6.0 %

FeCr+MA4 SH**Bainite+martensite**

$$\rho_s = 7.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Total porosity: 9.7 %

Open porosity: 6.4 %

Figure VI-1. Microstructural aspects of the modified steels with 1 wt.% MA1 and MA4 addition. P=pearlite, F=ferrite, B=bainite, M=martensite

The morphology of the pores is also studied through image analysis on binarized images. In particular, three parameters are evaluated from each pore: the area, the shape factor (F_{shape}) which evaluates the geometrical elongation of the pore and the circle factor (F_{circle}) that yields the irregularity of the outline of the pore. The mean values of these factors are shown in Table VI-2, considering the whole population of pores and the fraction of big secondary pores. Secondary pores bigger than $450 \mu\text{m}^2$ are considered within this fraction, which are related to pores left by the MA particles with an equivalent diameter larger of than $24 \mu\text{m}$.

Values of F_{shape} and F_{circle} equal to 1 represent the morphology of an ideal pore, a rounded pore, and decreasing values of these factors towards zero indicate more irregular and elongated pores [1-3].

If the whole population of pores is analyzed, higher values of both F_{shape} and F_{circle} are attained in MA4 containing steels, which indicates that a higher fraction of more rounded and regular pores are present. This is a result of the higher sintering temperatures used in these steels, since MA4 composition is designed for sintering at high temperatures.

However, when secondary pores are compared, similar values are obtained in both groups of steels. This large porosity is more irregularly shaped than the rest of the pores. The increase of temperature does not modify the morphology of these pores whose features are directly linked to the morphology of the used master alloy particles. Since MA1 and MA4 powders present similar characteristics and particle size distribution, these parameters remain comparable after sintering.

Table VI-2. Morphological characterization of the pores through image analysis. Mean values of the area, F_{shape} and F_{circle} considering the whole population of pores and only the fraction of big secondary pores

Steel	Total porosity			Secondary porosity Area > $450 \mu\text{m}^2$, $D_{\text{eq}} > 24 \mu\text{m}$	
	Area, μm^2	F_{shape}	F_{circle}	F_{shape}	F_{circle}
Fe+MA1	95	0.55	0.65	0.55	0.32
FeCr+MA1	138	0.56	0.64	0.54	0.32
Fe+MA4	92	0.61	0.74	0.57	0.35
FeCr+MA4 SH	101	0.65	0.71	0.53	0.31

6.2. MECHANICAL CHARACTERIZATION OF THE STEELS USING MICRO-SAMPLES

Ex-situ tensile tests (outside the SEM) are carried out with the micro-tensile specimens. Figure VI-2 shows the obtained stress-strain curves and Table VI-3 summarizes the properties.

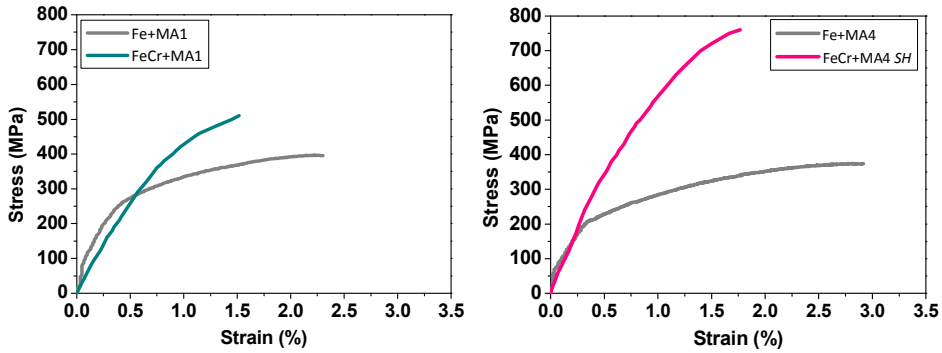


Figure VI-2. Engineering stress-strain curves obtained during ex-situ tensile test with the micro-tensile module for the: (left) MA1 containing steels and (right) MA4 containing steels

Table VI-3. Mechanical properties of the steels obtained during ex-situ tensile tests

Steel	Ultimate tensile strength (MPa)	Strain at break (%)	Toughness (MPa)
Fe+MA1	395	2.3	7.3
FeCr+MA1	510	1.5	4.9
Fe+MA4	374	2.9	8.6
FeCr+MA4 SH	770	1.8	8.5

The main goal of these tests far from being the mechanical characterization of the steels modified with MA additions (this is summarized in Chapter 7), is to serve as a guide to better design the ins-situ experiments. During in-situ testing, loading is periodically stopped at increasing strain levels in order to analyze two aspects:

- The evolution of strain distributions at the micro-scale in relation to the local microstructure.
- The preferential sites for crack initiation and propagation in the microstructure

6.3. EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON LOCAL STRAIN DISTRIBUTION

To study local plastic strain distribution during tensile deformation, interrupted-tensile experiments were specifically designed. Loading was periodically interrupted above the yield point of the steel at different strain levels. At each interruption, complete unloading was carried out till full elastic recovery was ensured and SEM images of the gauge section were obtained.

The sequence of images with different degree of plastic deformation was analyzed with the DIC software that performs a for full-field strain analysis and provides deformation maps for each step.

Figure VI-3 shows a representative collection of the SEM images at different strain levels and the corresponding strain maps for the ferritic-pearlitic Fe+MA1 steel. The color scale represent the amount of local plastic deformation in the loading direction (ϵ_{yy}): red color is related to maximum local strain and purple with the lack of deformation. The obtained engineering stress-strain curve after the experiment is also displayed in order to show the periodic steps at which loading has been released and SEM images have been taken.

Inhomogeneities in the distribution of local strains are observed from the beginning of the test and it seems to be linked to the present porosity. At low strain levels, localization of the deformation starts at big and irregular pores and in areas with high concentration of pores, which gradually leads to the formation of strain bands across the microstructure. At higher strain levels, the magnitude of strain within these bands and the density of bands increase, so that a well-defined network of deformation bands linking porosity develops.

The highest strain magnitudes are concentrated in the most critical areas, around irregular and elongated pores, in particular, on those perpendicularly oriented to the loading axis, and at the shortest distances between pores.

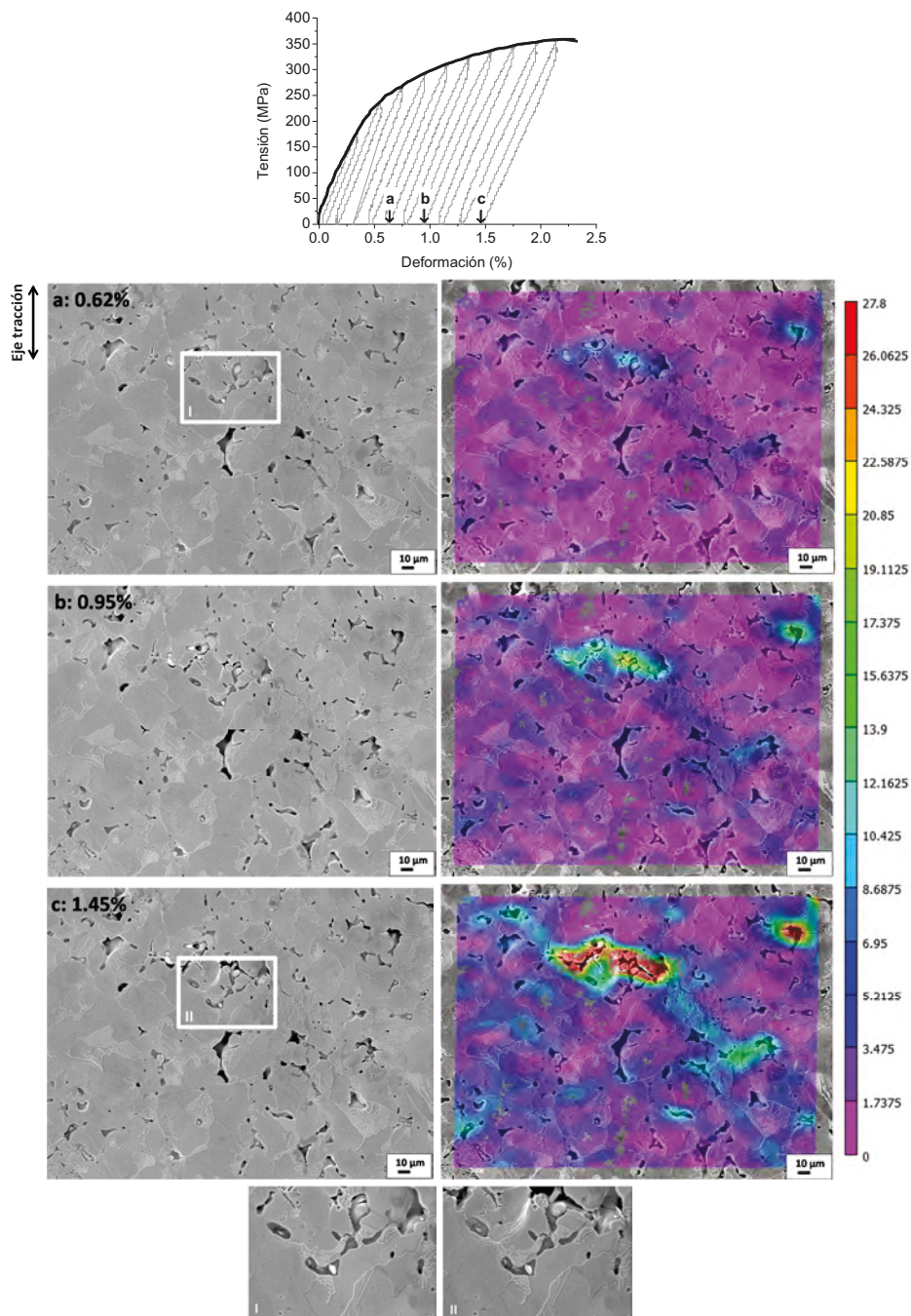


Figure VI-3. Engineering stress-strain curve obtained during in-situ tensile test of the ferritic-pearlitic Fe+MA1 steel. Microstructural evolution and plastic strain distributions at different strain levels: 0.62 %, 0.95 % and 1.45 %

A fraction of non-deformed areas is also visible. Both non-deformed ferritic and pearlitic grains are observed, all of them presenting low levels of porosity. Before fracture occurs, maximum local strain levels of 27.8% develop around some pores while the global plastic strain in the steel is around 1.45 %.

Therefore, strain localization seems to be more influenced by porosity features and distribution than by phase composition between pores. However, further analysis of the microstructure reveals that local microstructure surrounding big pores also plays a main role. Ferrite leads to significant high strain concentration, see the microstructure details from Figure VI-3 and Figure VI-4. Localized plastic flow develops at the tip of these pores and in ferritic grains between adjacent pores.

Figure VI-4 shows the evolution of the microstructure of the ferritic-pearlitic steel at 0% strain and after fracture (at 2.3% strain at break), where the fracture path has been highlighted. It can be seen that bands of localized strain have served as a path for crack propagation. Cracks are initiated at the pores and propagated across the shortest distances between the pores.

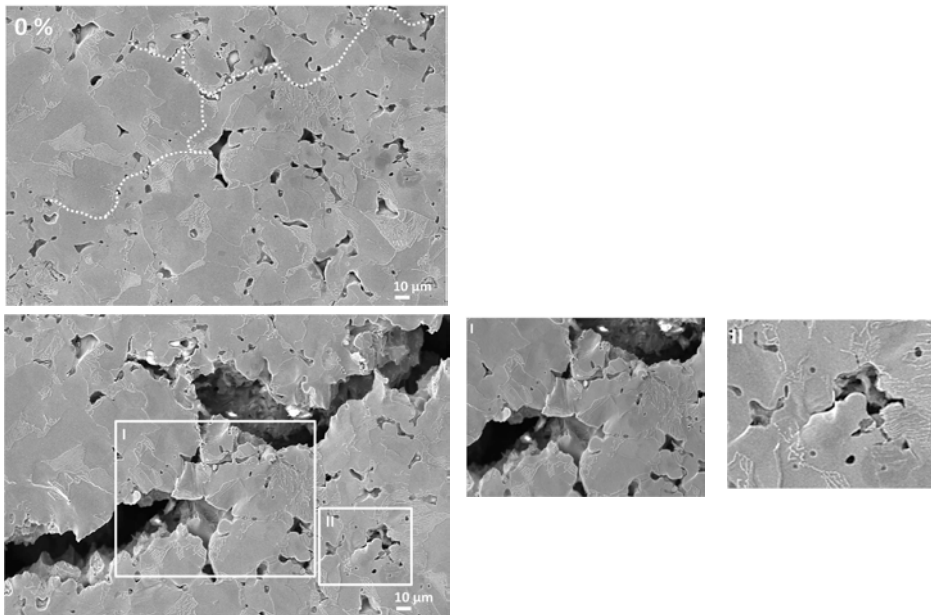


Figure VI-4. SEM images of the initial microstructure (0 % strain) and after break (2.3 % strain) of the ferritic-pearlitic Fe+MA1 steel. The dotted line indicates the fracture path

The behavior of the Fe+MA4 steel is shown in Figure VI-5. It presents a ferritic-pearlitic microstructure but with of localized high-strength areas, and in comparison to Fe+MA1, is has a higher sintered density.

Despite these differences, a similar development of local strain distributions is observed. Strain localization starts at the most critical pores and progressively interconnected bands develop from pore to pore. The remaining non-deformed areas are highly dense areas (or with small rounded pores), while the highest values of strain are encountered at the shortest distances between pores and the surroundings of big pores.

This result highlights once more that strain localization is conditioned by porosity related features. Before fracture, maximum levels of strain, 27.4 %, are measured at critical pores at 2.3 % plastic strain in the steel.

Deformation maps of the Cr-alloyed steels are shown in Figure VI-6 and Figure VI- 7. When evolution of strain distribution is analyzed in both materials, similar strain localization at the pores and formation of bands is observed. In comparison to the Fe base steels, the strain values achieved within the bands are considerably much lower due to the lower ductility of these materials.

The porosity with more critical morphology is the responsible of the major amount of strain localization. But, especially in the sinter-hardened material, it is clearly seen that smaller and rounded pores which are close to the biggest also contribute to the intensification of local strain. Only areas with isolated and small pores present no levels of deformation.

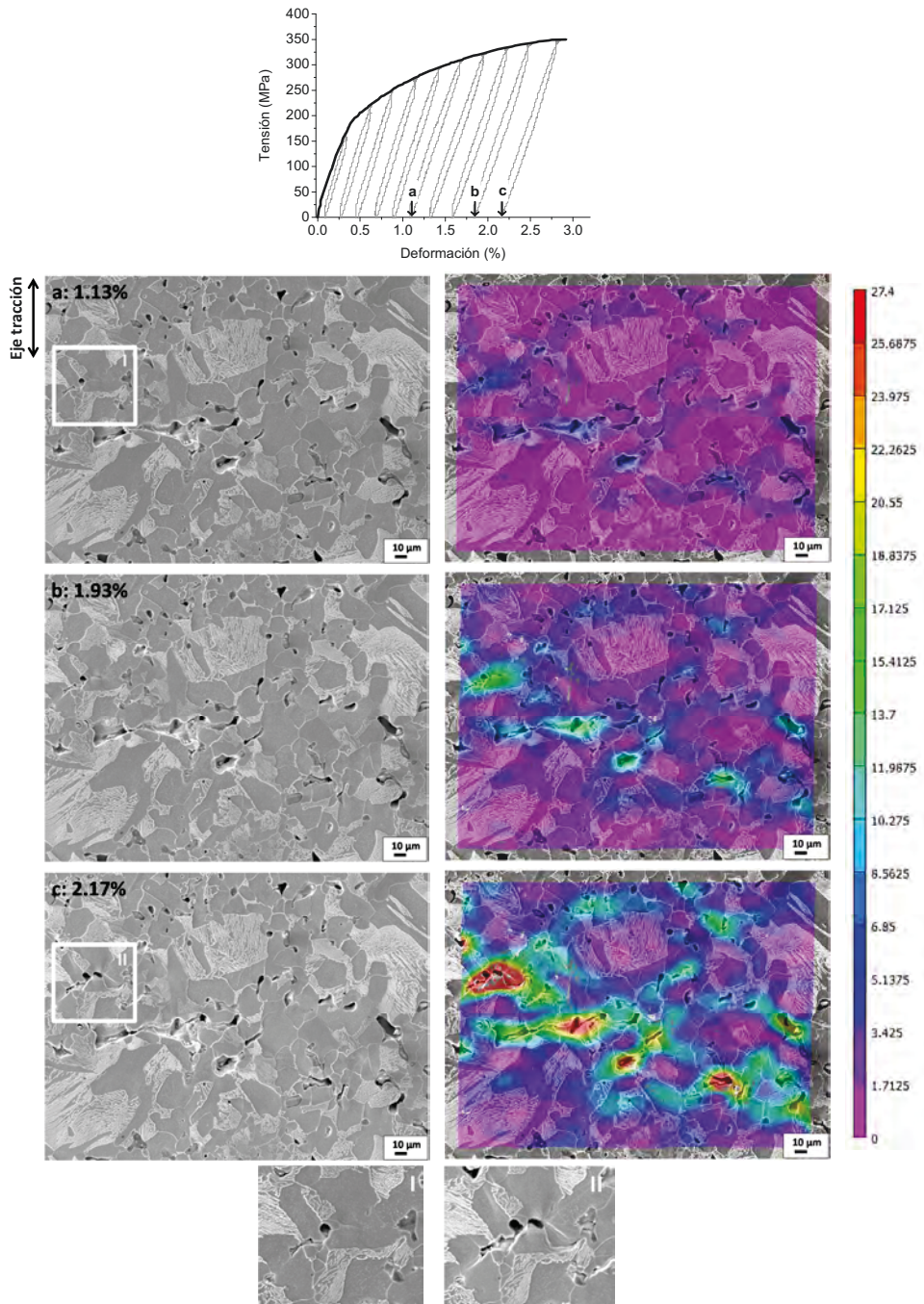


Figure VI-5. Engineering stress-strain curve obtained during in-situ tensile test of the ferritic-pearlitic-martensitic Fe+MA4 steel. Microstructural evolution and plastic strain distributions at different strain levels: 1.13 %, 1.93 % and 2.71 %

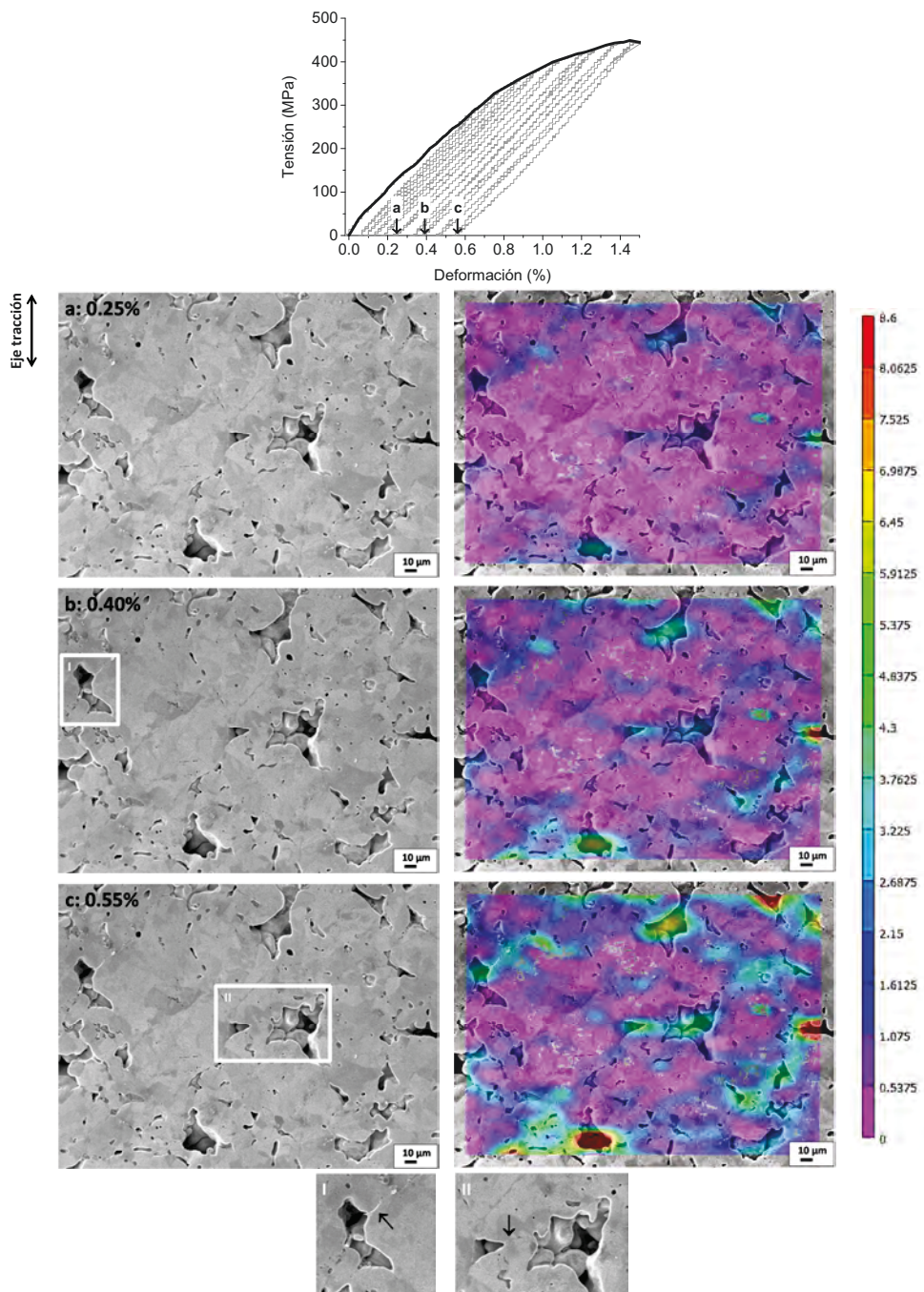


Figure VI-6. Engineering stress-strain curve obtained during in-situ tensile test of the ferritic-pearlitic-martensitic Fe+MA4 steel. Microstructural evolution and plastic strain distributions at different strain levels: 0.25 %, 0.40 % and 0.55 %

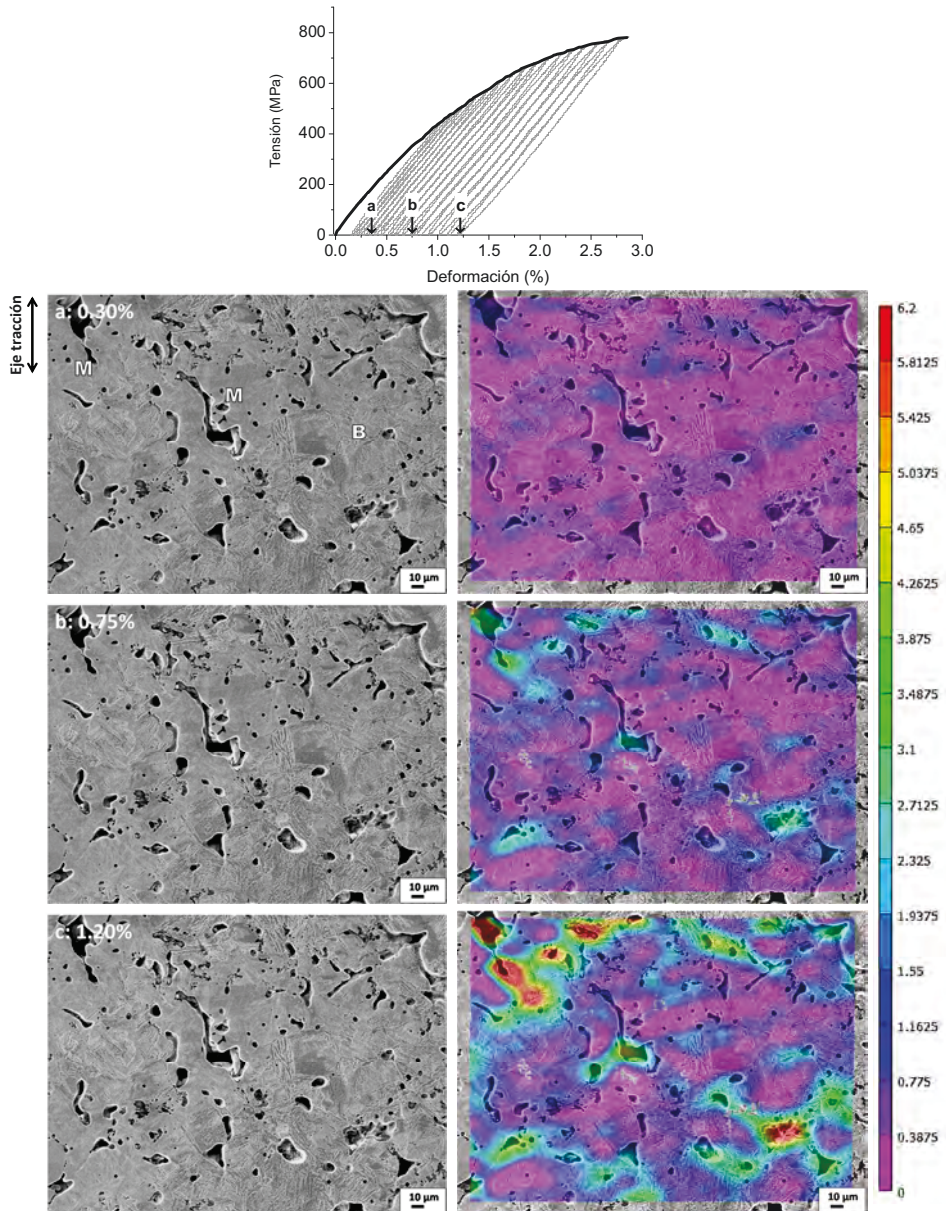


Figure VI- 7 Engineering stress-strain curve obtained during in-situ tensile test of the ferritic-pearlitic-martensitic Fe+MA4 steel. Microstructural evolution and plastic strain distributions at different strain levels: 0.30 %, 0.75 % and 1.20 %

Tracking microstructural changes in these steels is more complicated as a consequence of the diminished ductility. However, fracture follows a similar path, from pore to pore covering the shortest distance between adjacent pores.

In sum, in all materials it has been detected that the heterogeneous distribution of the local plastic strains is favored by two factors:

- The **features of the pores** and its **distribution** in the matrix
- **Local microstructure** around the secondary pores

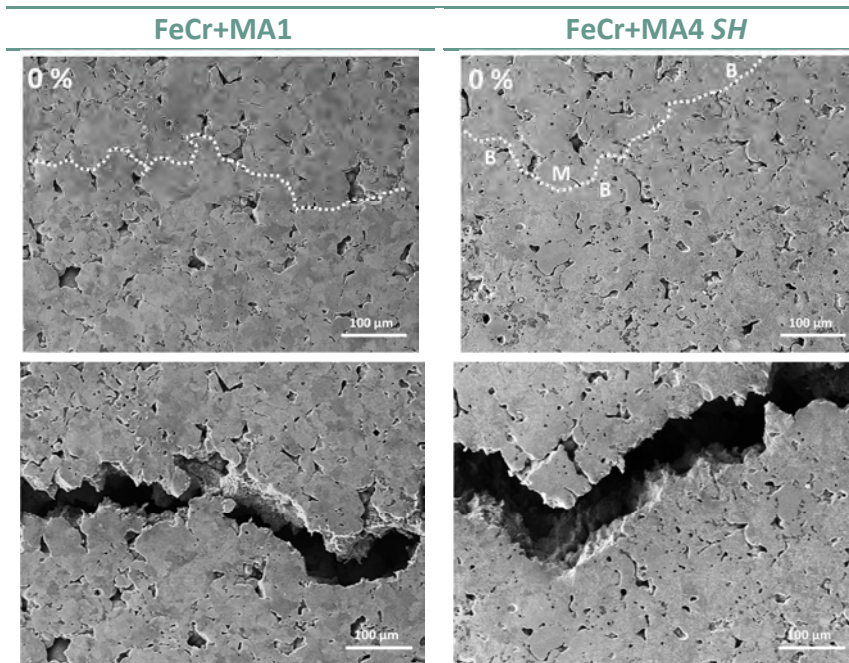


Figure VI- 8. SEM images of the initial microstructure and after break of the FeCr+MA1 and FeCr+MA4 SH steels. The dotted line indicates the fracture path

6.3.1. Influence of porosity in the distribution of local plastic strains

According to the strain maps that have been obtained for a variety of steels presenting different microstructural features, the distribution of local strains is related to the porosity present in the steel, regardless the prevalent microconstituents or level of density in the steel. Big irregularly shaped pores perpendicularly oriented to the loading direction, areas with high presence of porosity and the shortest distances between pores are the most critical places. One important result is that even in materials with higher density, the plastic

deformation is conditioned by these same factors. When the behavior of these sintered steels is compared to similar studies conducted with wrought steels, such as advanced high-strength steels grades (AHSS) [4-9], it is observed that in these steels heterogeneities in the strain distribution is connected to different microhardness of the microconstituents or their disposition in the matrix. However, in porous steels the distribution of local strains is linked to a higher extent to the porosity, to its morphology and disposition.

This close correlation between the porosity and the mechanical behavior of sintered steels has been traditionally studied in post-mortem samples, after tensile or fatigue testing through characterization of the fracture surface [10-16]. In last decades, some advanced characterization techniques have been applied for this purpose, such as in-situ tensile test [10, 17, 18], microhardness mappings [19], in-situ X-ray microtomography [20, 21] and finite element modeling [2, 22, 23].

The modeling of Chawla et al. based on FEM simulations anticipate the behavior in sintered steels that has been experimentally proved in this work with the DIC technique. According to these simulations, the intensification of local strain takes place in the vicinity of the pores and in the sintered regions between the pores, giving rise to the formation of bands linking porosity. In particular, this localization is observed at the tips of the irregular pores in the microstructure. These authors also point out that the size and spacing between the pores condition the degree of intensification. Smaller and more homogeneously distributed pores favor a more uniform strain distribution and the deformation is more uniformly distribution throughout the material.

6.3.2. Influence of local microstructure in the distribution of local plastic strains

However, the distribution of local strains is not only conditioned by the porosity, but also the local microstructure around the critical pores plays an essential role. It has been observed that the highest amount of localization takes place in pores and spacing between pores surrounded by softer phases. This is consistent with previous investigations, which revealed the formation of slip bands at the sharp tips of angular pores surrounded by ferrite [24].

One of the main concerns when favoring the formation of the liquid phase by melting of a master alloy is the secondary porosity being left. From a mechanical point of view, these pores present the most unfavorable sizes and morphologies (see morphology factors presented earlier in Table VI-2). In MA4 containing steels the secondary pores are surrounded by martensitic areas as a result of the limited mobility of this liquid phase. Thus, these steels offer a perfect scenario to evaluate how the high-strength areas behave during strain localization. For this purpose, in-situ testing is performed on two additional Fe and Fe-Cr steels (labelled Fe+2MA4 and FeCr+2MA4 respectively) containing higher amount of MA4 powders (2 wt.%) to favor the formation of more amount of these high-alloyed areas.

Figure VI-9 shows the microstructure and deformation maps at medium and high levels of global strain. The dotted lines indicate the localization of martensitic areas. Intensification of the plastic strain starts at the biggest primary pores, surrounded by ferrite and pearlite. But irregular and sharp secondary pores surrounded by martensite also lead to localization of strain if they are oriented in a perpendicular direction to the loading axis. At high strain levels, the formation of bands crossing ferritic, pearlitic and also martensitic areas is evident. Only those areas with isolated porosity do not present traces of localized strain.

From Figure VI-10 which shows a strain map of the Fe+MA4 steels at lower magnification, it is clearly seen that porosity with critical morphology is more effective in controlling strain distribution, even if it is surrounded by high strength microstructures. It also observed that these highly deformed areas lead to local damage and onset of cracking.

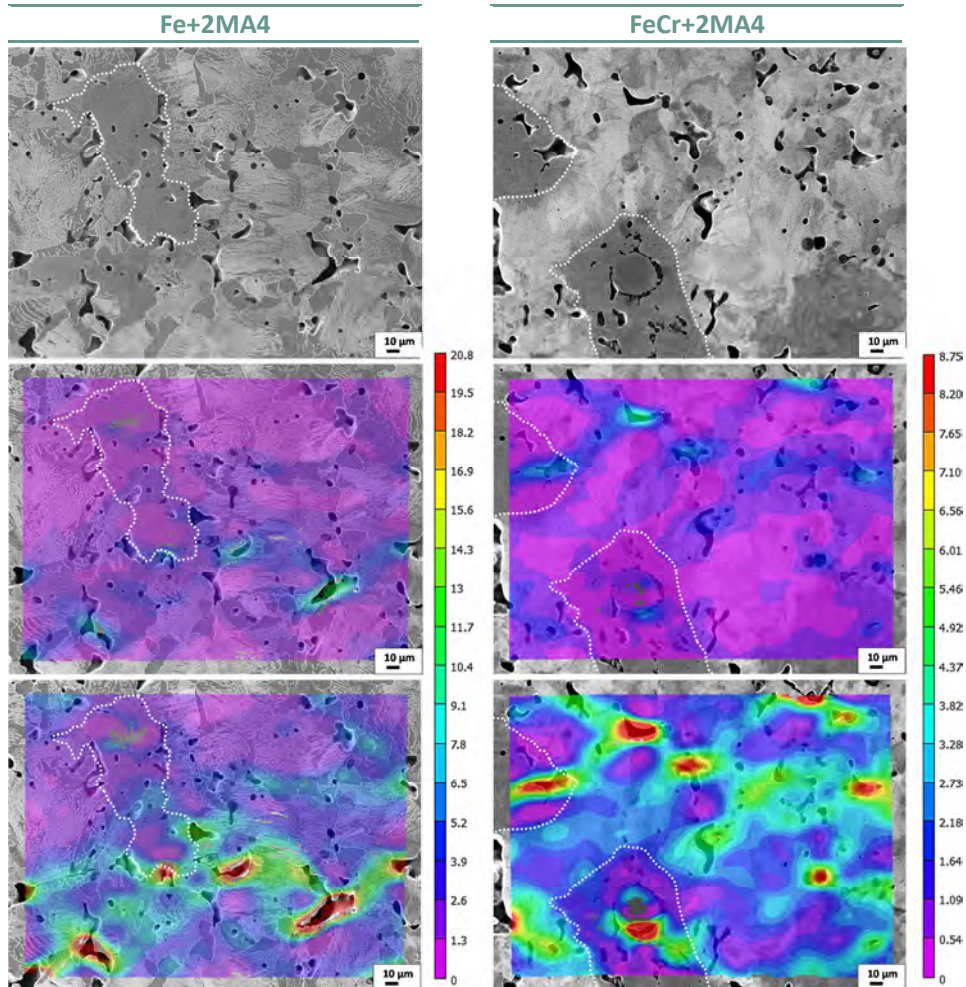


Figure VI-9. SEM images of the initial microstructure of Fe+2MA4 and FeCr+2MA steels. Strain maps at medium and high strain levels. The dotted lines indicate the location of martensitic areas

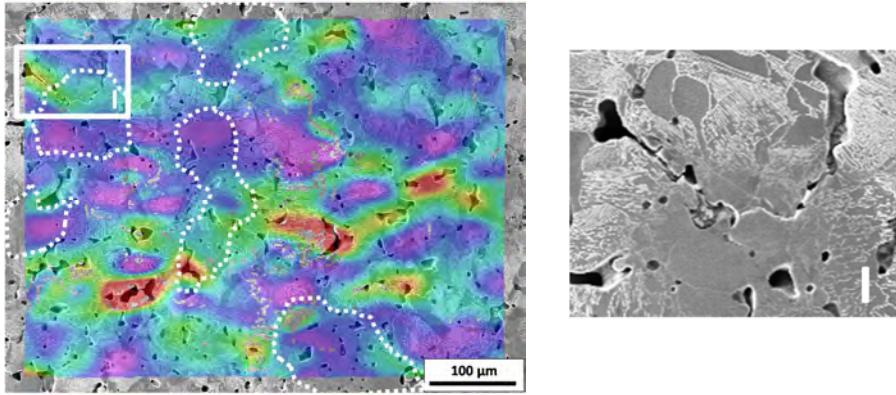


Figure VI-10. Strain map of Fe+2MA4 steel at high strain level (1.50 %) and a detail of cracking between adjacent pores in a plastically deformed area

6.4. IN-SITU ANALYSIS OF FRACTURE BEHAVIOR

In-situ analysis of damage onset and propagation is carried out through tensile experiments where loading is periodically stopped at different strain levels to take the SEM but unloading is not performed.

As an example Figure VI-11 shows the sequence of images of fracture development in Fe+MA4 steel, where no signs of macroscopic plastic deformation are observed. This behavior is characteristic of this family of steels with low ductility, which may difficult the identification of preferential sites of cracking and propagation since once first cracks are created final fracture occurs immediately.

During the experiments it should be noted that there is no any contribution from surface effects in comparison to bulk material, since these microsamples have been machined from the center of sintered discs in order to avoid any differences in the porosity throughout the sample.

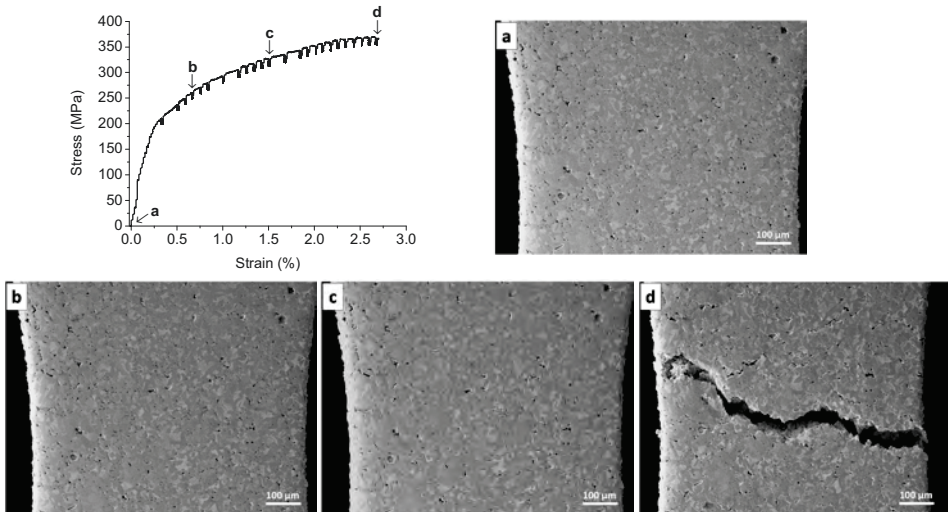


Figure VI-11. Engineering stress-strain curve and low magnification SEM images at increasing strain levels obtained during the in-situ characterization of damage onset and propagation in Fe+MA4 steel

The sequence of microstructures at higher magnification is used to identify sites for nucleation and growth of cracks. Figure VI-12 shows the evolution during tensile loading of Fe+A1 microstructure. The first cracks appear in the sharp tips of big and irregular pores (highlighted using arrows) and rapidly propagate to adjacent porosity. As loading increases, deformation and opening of the porosity becomes more evident and cracks grow linking porosity. This in turn locally reduces the load bearing area of the material resulting in rapid fracture. Failure in the materials occurs through linking of the created cracks. Evidences of local plastic flow are observed around at the tip of the cracks and at the most critical pores surrounded by ferrite. This behavior is consistent with the investigations of the literature, but only few of them [10, 17, 18] manage to show the entire fracture evolution in sintered steels.

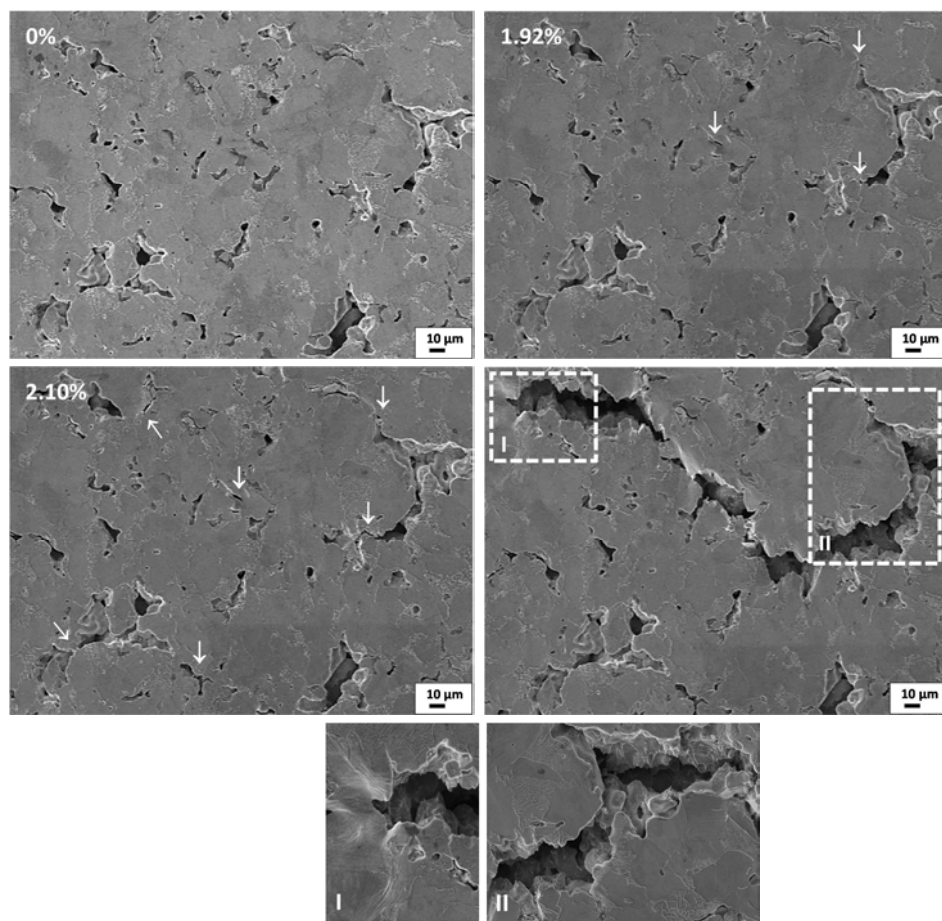


Figure VI-12. Sequence of SEM micrographs showing the evolution of the Fe+MA1 microstructure during in-situ tensile test with increasing strain levels, at: 0 %, 1.92 %, 2.10 % and after break. The arrows indicate sites of cracks nucleation and propagation

In Figure VI-13 the evolution of Fe+MA4 microstructure is depicted. This steel present a higher density ($7.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), but the sites of crack progression are very similar. The tips of angular pores, where maximum strain localization occurs, act as notches from where cracks nucleate and propagate to adjacent pores though the shortest distances.

It is observed that even ideal pores (small rounded pores) also contribute to the growing of cracks if they are close enough to a critical pore. As in the case of the Fe+MA1 steel, intense plastic deformation occurs before fracture in the critical areas.

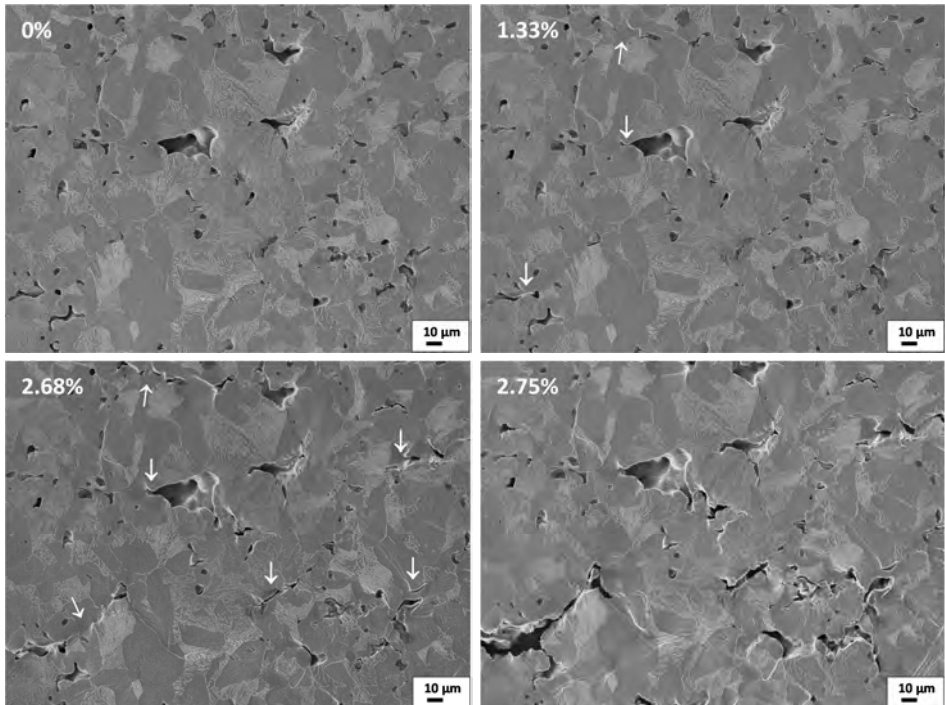


Figure VI-13. Sequence of SEM micrographs showing the evolution of the Fe+MA4 microstructure during in-situ tensile test with increasing strain levels, at: 0 %, 1.33 %, 2.68 % and 2.75 %. The arrows indicate sites of cracks nucleation and propagation

In-situ fracture observations of Fe base steels are completed with the analysis of the final fracture line and fracture surface, see Figure VI-14. In both steels, fracture occurs through coalescence of micro-cracks that initiate at the pores and favor their interconnection. It is observed failure in ferrite, to a lesser extent in pearlite and in the interphase between both phases. From fracture surfaces it can be seen that the main failure micromechanism is inter-particle dimple ductile fracture initiated by bridge porosity, point oxides and cementite lamella of pearlitic structures, which support the evolution of failure observed during in-situ analysis.

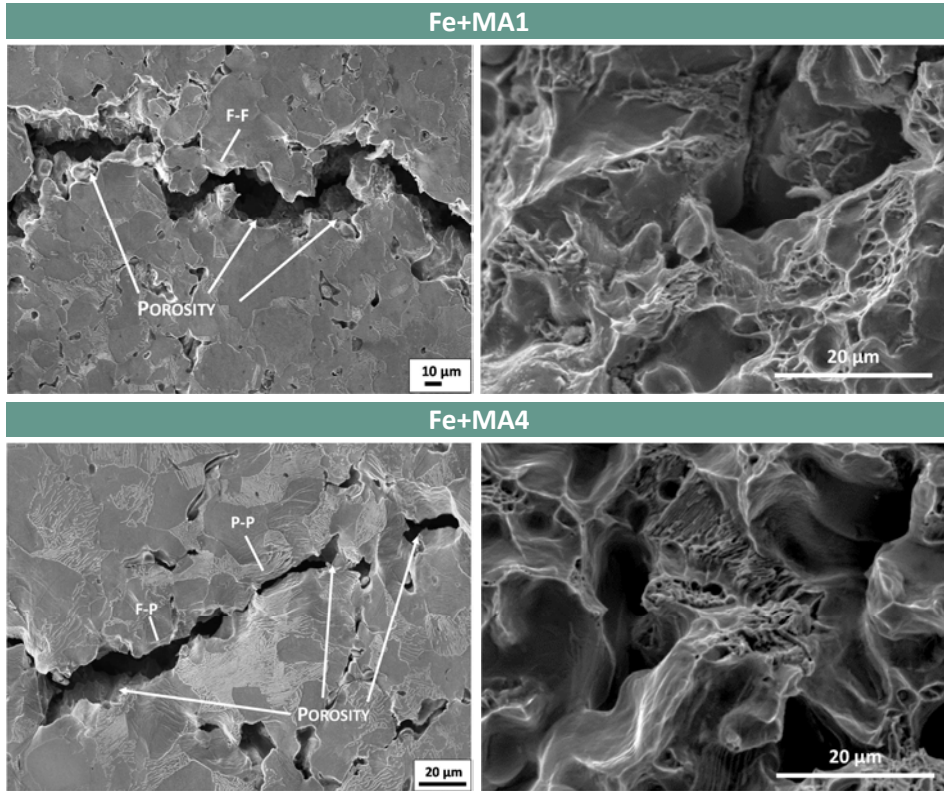


Figure VI-14. SEM images of (left) fracture line and (right) fracture surface of Fe+MA1 and Fe+MA4 steels

The evolution of Cr-alloyed base materials is shown in Figure VI-15 and Figure VI-16. As described earlier, micro-cracks grow from big irregularly shaped pores and rapidly propagate through the shortest distances. This leads to a loss of cohesion in the sintered necks and fracture takes place. Less evidence of local deformation is observed in comparison to Fe base materials. This is corroborated with the inspection of the fracture line, see Figure VI-17.

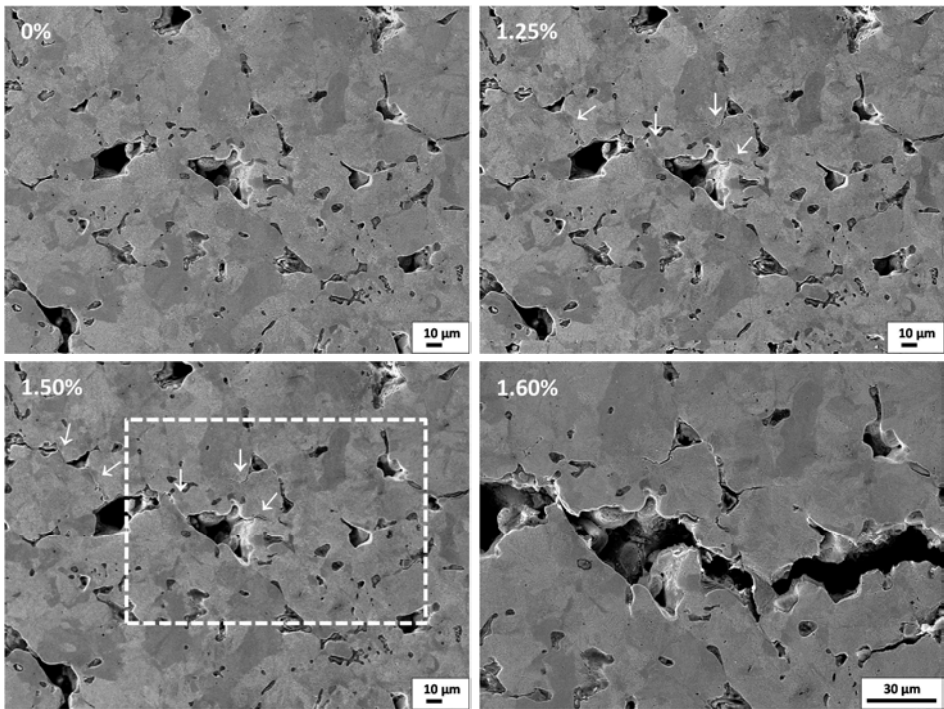


Figure VI-15. Sequence of SEM micrographs showing the evolution of the FeCr+MA1 microstructure during in-situ tensile test with increasing strain levels, at: 0 %, 1.25 %, 1.50 % and 1.60 %. The arrows indicate sites of cracks nucleation and propagation

Inspection of the fracture surface reveals prevalent inter-particle dimple ductile fracture micromechanisms. Small and shallow dimples are associated to the fracture in perlite or bainite, which is in accordance with the results from the in-situ inspection. The presence of cleavage areas in the sinter-hardened steel indicates failure in martensite.

All the above highlight that plastic strain distribution and onset of fracture are controlled by the porosity. The amount of pores, but even more important, their morphology, orientation and distribution are crucial parameters. Recent in-situ investigations dealing with heterogeneous microstructures obtained from Fe-Mo prealloyed and Fe-Ni-Mo-Cu diffusion-alloyed powders show a similar fracture path and dependency to porosity features [10, 17, 18, 25].

Carabajal et. al [10] pointed out that pores at the interface seem to be critical since they act as crack initiation sites that easily propagate along interfaces. But, what is generally accepted is that propagation always occurs from pore to pore, and short spacing between easy paths for crack growth. The results shown in this section are consistent with these previous investigations.

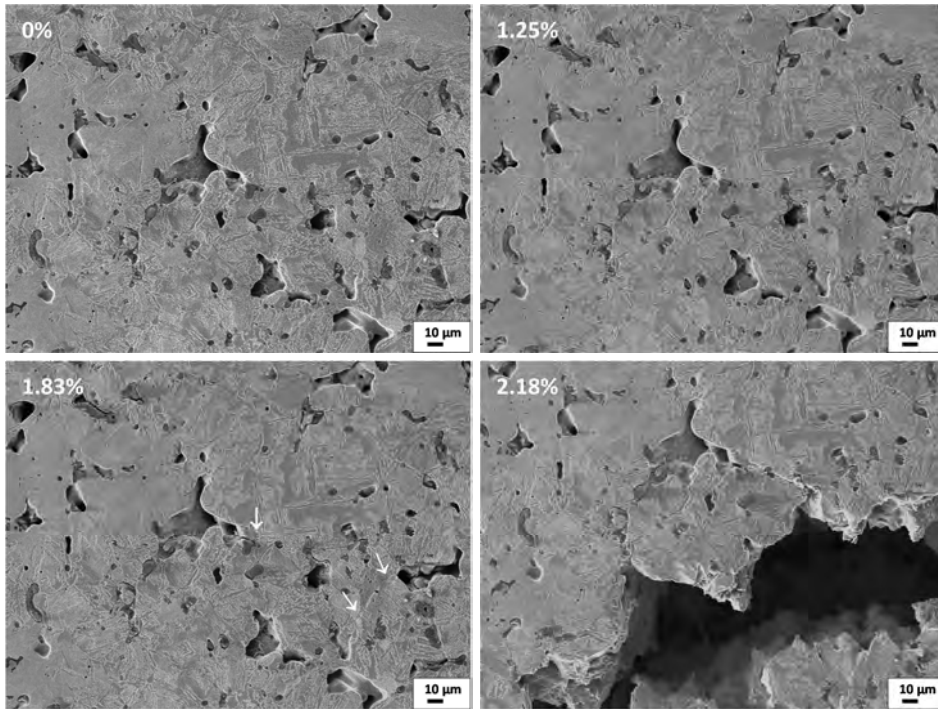


Figure VI-16. Sequence of SEM micrographs showing the evolution of the FeCr+MA1 microstructure during in-situ tensile test with increasing strain levels, at: 0 %, 1.25 %, 1.83 % and 2.18%. The arrows indicate sites of cracks nucleation and propagation

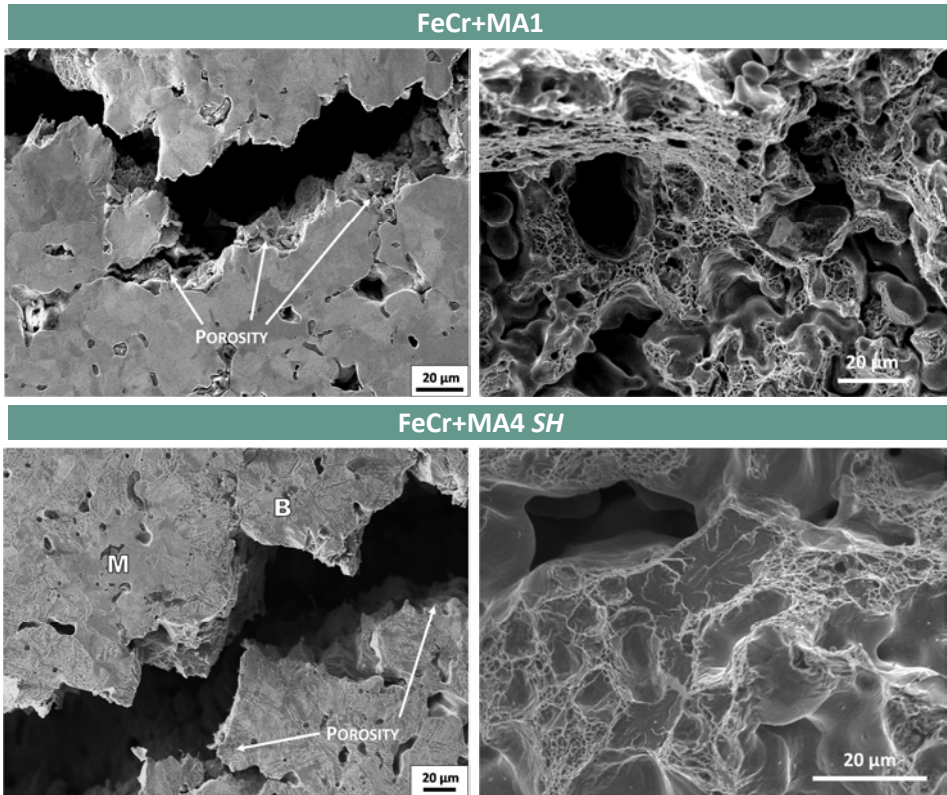


Figure VI-17. SEM images of (left) fracture line and (right) fracture surface of FeCr base steels

REFERENCES

1. L. Blanco, M. Campos, J.M. Torralba and D. Klint, *Quantitative evaluation of porosity effects in sintered and heat treated high performance steels*. Powder Metallurgy, 2005. vol. 48 (4): pp. 315-322.
2. N. Chawla and X. Deng, *Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels*. Materials Science and Engineering A, 2005. vol. 390 (1-2): pp. 98-112.
3. T. Marcu Puscas, M. Signorini, A. Molinari and G. Straffelini, *Image analysis investigation of the effect of the process variables on the porosity of sintered chromium steels*. Materials Characterization, 2003. vol. 50 (1): pp. 1-10.

4. I. De Diego-Calderón, M.J. Santofimia, J.M. Molina-Aldareguia, M.A. Monclús and I. Sabirov, *Deformation behavior of a high strength multiphase steel at macro- and micro-scales*. Materials Science and Engineering A, 2014. vol. 611: pp. 201-211.
5. H. Ghadbeigi, C. Pinna and S. Celotto, *Failure mechanisms in DP600 steel: Initiation, evolution and fracture*. Materials Science and Engineering A, 2013. vol. 588: pp. 420-431.
6. H. Ghadbeigi, C. Pinna, S. Celotto and J.R. Yates, *Strain evolution measurement at the microscale of a dual phase steel using Digital Image Correlation*, in *Applied Mechanics and Materials*. 2010. pp. 201-206.
7. H. Ghadbeigi, C. Pinna, S. Celotto and J.R. Yates, *Local plastic strain evolution in a high strength dual-phase steel*. Materials Science and Engineering A, 2010. vol. 527 (18-19): pp. 5026-5032.
8. J. Kang, Y. Ososkov, J.D. Embury and D.S. Wilkinson, *Digital image correlation studies for microscopic strain distribution and damage in dual phase steels*. Scripta Materialia, 2007. vol. 56 (11): pp. 999-1002.
9. M. Kapp, T. Hebesberger and O. Kolednik, *A micro-level strain analysis of a high-strength dual-phase steel*. International Journal of Materials Research, 2011. vol. 102 (6): pp. 687-691.
10. S. Carabajar, C. Verdu and R. Fougères, *Damage mechanisms of a nickel alloyed sintered steel during tensile tests*. Materials Science and Engineering A, 1997. vol. 232 (1-2): pp. 80-87.
11. H. Danninger, D. Spoljaric and B. Weiss, *microstructural features limiting the performance of P/M steels*. International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey), 1997. vol. 33 (4): pp. 43-53.
12. X. Deng, G. Piotrowski, N. Chawla and K.S. Narasimhan, *Fatigue crack growth behavior of hybrid and prealloyed sintered steels. Part II. Fatigue behavior*. Materials Science and Engineering A, 2008. vol. 491 (1-2): pp. 28-38.
13. X. Deng, G. Piotrowski, N. Chawla and K.S. Narasimhan, *Fatigue crack growth behavior of hybrid and prealloyed sintered steels. Part I. Microstructure characterization*. Materials Science and Engineering A, 2008. vol. 491 (1-2): pp. 19-27.
14. M. Dlapka, H. Danninger, C. Gierl, B. Weiss, G. Khatibi and A. Betwar-Kotas. *Gigacycle fatigue of different low alloyed PM steels for sinter hardening*. in *Proceedings of the Euro International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Euro PM 2011*. 2011.
15. E. Dudrová and M. Kabátová, *Fractography of sintered iron and steels*. Powder Metallurgy Progress, 2008. vol. 8 (2): pp. 59-75.
16. G. Straffelini, V. Fontanari, A. Hafez and M. Benedetti, *Tensile and fatigue behaviour of sinter hardened Fe-1.5Mo-2Cu- 0.6C steels*. Powder Metallurgy, 2009. vol. 52 (4): pp. 298-303.
17. M.W. Wu, K.S. Hwang and H.S. Huang, *In-Situ observations on the fracture mechanism of diffusion-alloyed Ni-containing powder metal steels and a proposed method for tensile strength improvement*. Metallurgical and

- Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2007. vol. 38 A (7): pp. 1598-1607.
18. M.W. Wu, L.C. Tsao and S.Y. Chang, *The influences of chromium addition and quenching treatment on the mechanical properties and fracture behaviors of diffusion-alloyed powder metal steels*. Materials Science and Engineering A, 2013. vol. 565: pp. 196-202.
 19. K.P. Mingard and B. Roebuck, *Mapping complex microstructures in powder metallurgy steels*. Powder Metallurgy, 2010. vol. 53 (3): pp. 191-200.
 20. D. Bernard, D. Gendron, J.M. Heintz, S. Bordère and J. Etourneau, *First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography*. Acta Materialia, 2005. vol. 53 (1): pp. 121-128.
 21. A. Vagnon, O. Lame, D. Bouvard, M. Di Michiel, D. Bellet and G. Kapelski, *Deformation of steel powder compacts during sintering: Correlation between macroscopic measurement and in situ microtomography analysis*. Acta Materialia, 2006. vol. 54 (2): pp. 513-522.
 22. N. Chawla, X. Deng, M. Marrucci and K. Narasimhan, *Effect of Density on the Microstructure and Mechanical Behavior of Powder Metallurgy Fe-Mo-Ni Steels*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2003. vol. 6: pp. 7-257.
 23. N. Chawla, J.J. Williams, X. Deng, C. McClimon, L. Hunter and S.H. Lau, *Three-dimensional characterization and modeling of porosity in PM steels*. International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey), 2009. vol. 45 (2): pp. 19-27.
 24. K.M. Vedula and R.W. Heckel, *Structural-property relations for the tensile behavior of single phase ductile sintered materials*. Modern Developments in Powder Metallurgy, 1981. vol. 12: pp. 759-777.



Properties of steels containing master alloy additions

- 7.1. PHYSICAL PROPERTIES OF STEELS CONTAINING MASTER ALLOY ADDITIONS 373
- 7.2. MICROSTRUCTURE OF STEELS CONTAINING MASTER ALLOY ADDITIONS 377
- 7.3. MECHANICAL PROPERTIES OF STEELS CONTAINING MASTER ALLOY ADDITIONS 381
- 7.4. FRACTOGRAPHIC ANALYSIS 385
- 7.5. COMPARATIVE WITH COMMERCIAL LOW ALLOYS STEELS 388
- REFERENCES 390

After designing and understanding the effects of admixing the master alloy powders to Fe base systems, it is intended to validate the mechanical performance of steels modified with low contents of master alloy and sintered under semi-industrial conditions.

In order to cover a variety of compositions, an experimental plan is set through the use of a Design of Experiments (DOE). In particular, it is intended to analyze the effect of three factors on the physical and mechanical properties of the steels. Each of these factors is varied in three different quantities (known as levels):

1/ the master alloy content: 1%, 2%, 4 wt.%

2/ the carbon content: 0.25%, 0.47%, 0.70 wt.%

3/ the master alloy particle size: $d_{90} \sim 20 \mu\text{m}$, $d_{90} \sim 45 \mu\text{m}$, $d_{90} \sim 75 \mu\text{m}$

The combination of three factors and three levels leads to a large matrix of experiments, and therefore the plan is adjusted to a fractional factorial design which reduces the number of experiments by neglecting part of the combined effects of the factors.

As a result of this experimental plan, 9 Fe base compositions (using plain Fe powders, ASC 100.29 Höganäs AB, Sweden) and 9 FeCr compositions (using Cr-prealloyed steel powders, Astaloy CrA Höganäs AB, Sweden) are investigated. Table VII-1 summarizes the compositions.

They have been ordered from 1 to 9 according to the alloy content: composition 1 presents the lowest alloy content (1 %MA and 0.25 % C) while composition 9 the highest (4 %MA and 0.70 % C). The group of compositions from 1 to 3 is admixed with 1% MA and increasing carbon contents; the group from 4 to 6 are admixed with 2% MA and the group from 7 to 9 with 4 %MA.

Table VII-1. Compositions obtained through the *Design of Experiments* to evaluate the effect of the master alloy content, carbon content and MA particle size on performance of the steels

Fe base compositions									
	Group-1% MA			Group-2% MA			Group-4% MA		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
wt.% MA	1%			2%			4%		
wt.% C	0.25	0.47	0.70	0.25	0.47	0.70	0.25	0.47	0.70
d ₉₀ de la MA, μm	75	75	20	45	45	75	20	20	45

Fe-1.8Cr base compositions									
	Group-1% MA			Group-2% MA			Group-4% MA		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
wt.% MA	1%			2%			4%		
wt.% %C	0.25	0.47	0.70	0.25	0.47	0.70	0.25	0.47	0.70
d ₉₀ de la MA, μm	45	20	45	20	75	20	75	45	75

7.1. PHYSICAL PROPERTIES OF STEELS CONTAINING MASTER ALLOY ADDITIONS

Green (ρ_g) and sintered (ρ_s) density of the considered compositions containing MA1 and MA4 additions are presented in Table VII-2 and Table VII-3 respectively. Fe base compositions admixed with MA1 powders present slightly higher green density values in comparison to MA4 compositions. This suggests that MA1 induce lower impact on the compressibility of the base powder. Increasing the alloying content leads to reduced green density, which is more clearly seen in the MA4 containing steels. This same trend can be observed in Cr-alloyed compositions that also present lower density values as a result of the diminished compressibility of the prealloyed base powder.

Table VII-2. Green and sintered density of steels containing MA1 additions. Sintering: 1120 °C, 30 min in 95%N₂-5%H₂, C.R. ~0.8° C/s

	Group Fe-1%MA			Group Fe-2%MA			Group Fe-4%MA		
Density (g·cm⁻³)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ρ_g -600MPa	7.18	7.11	7.11	7.14	7.15	7.12	7.18	7.16	7.12
ρ_s -1120 °C	7.07	7.07	7.06	7.03	6.99	7.04	6.94	6.94	7.06

	Group FeCr-1%MA			Group FeCr-2%MA			Group FeCr-4%MA		
Density (g·cm⁻³)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ρ_g -600MPa	6.99	6.97	6.95	7.01	6.98	6.97	7.03	6.99	6.93
ρ_s -1120 °C	6.94	6.97	6.94	6.94	6.91	6.92	6.83	6.83	6.87

Table VII-3. Green and sintered density of steels containing MA4 additions. Sintering: 1250 °C, 30 min in 95%N₂-5%H₂, C.R. ~0.8° C/s

	Group Fe-1%MA			Group Fe-2%MA			Group Fe-4%MA		
Density (g·cm ⁻³)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ρ_g -600MPa	7.11	7.10	7.05	7.10	7.08	7.06	7.06	7.06	7.04
ρ_s -1250 °C	7.14	7.13	7.11	7.13	7.18	7.16	7.14	7.17	7.11
	Group FeCr-1%MA			Group FeCr-2%MA			Group FeCr-4%MA		
ρ_g -600MPa	6.97	6.95	6.95	6.96	6.93	6.94	6.94	6.89	6.85
ρ_s -1250 °C	7.05	6.96	7.00	7.09	7.04	7.04	7.05	7.01	6.95

After sintering, Fe base compositions register density values above 7.0 g·cm⁻³ and slightly lower sintered density in FeCr compositions. In general, MA4 containing compositions exhibit higher values than MA1 steels. The differences in the sintering temperature of the steels together with the dissimilar characteristics of each liquid phase explain the observed differences. Higher sintering temperatures and a more dissolutive solubility between the phases enhance densification mechanisms. The combination of high carbon content and low MA addition (below 2 wt.%) favors the more competitive density values, around 7.0 g·cm⁻³ in MA1 steels and 7.1 g·cm⁻³ MA4 steels.

Furthermore, densification after sintering is measured in each composition according to the expression:

$$\text{Densification} = \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_{\text{theoretical}} - \rho_g} \quad (7.1)$$

which represents the attained densification between the sintered and green state in regard to the maximum theoretical densification that is the difference between the free-pore density of the material and the green density.

Figure VII-1 shows the calculated densification for each group of steels. Positive values are connected to densification while negative values indicate a lack of densification after the sintering process. For both Fe and FeCr compositions it is clear that the main difference is related to MA that is admixed. The presence of MA4 gives rise to densification in all cases, while MA1 steels exhibit no densification or very limited densification. From the higher sintering temperature of MA4 steels fit is expected more intense interparticle bonding and increased degrees of densification. However, as demonstrated in *Chapter 5*,

the extent of densification is highly conditioned by the intersolubility interaction between the phases. MA4 presenting a pronounced dissolutive character in contact with Fe leads to lower extent of swelling associated to liquid phase formation which is more easily compensated during the isothermal stage, and in turn, favors higher degrees of densification. On the contrary, MA1 leads to higher magnitude of swelling which is the responsible of the lack of densification at the end of the sintering cycle.

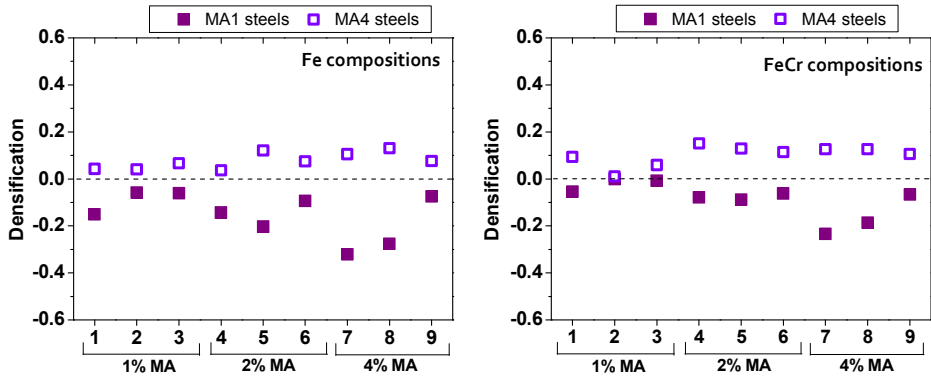


Figure VII-1. Degree of densification afforded after sintering in each group of steels modified with MA1 and MA4 additions: (left) Fe base and (right) Cr-alloyed compositions

The trend showed by each type of master alloy is more pronounced as MA addition increases. The addition of 4 wt.% MA1 leads to an excessive lack of densification which can only be compensated with high carbon contents. This may be related to a higher activation of sintering mechanism in the isothermal stage which helps to counteract the swelling effect. It is worth mentioning the increased levels of densification (or less limited densification in the case of MA1 steels) of the FeCr compositions in comparison to analogous Fe base systems. This improved behavior is the results of two factors: the base powder that gives rise to higher levels of densification and the lower magnitude of swelling when the liquid is formed not probably due to more favorable interaction between the phases, as it was registered in the dilatometry investigation.

Intimately linked to the densification it is the control of the dimensional stability of the steels. Figure VII-2 shows the dimensional change between the sintered and the green states of the selected steels. Opposed tendencies are observed in the both families of steels admixed with MA1 and MA4. MA1 containing steels exhibit positive values of the dimensional change indicating certain degree of

swelling after sintering, which supports the lack of densification mentioned earlier. Except for two FeCr compositions containing 1 wt.% MA1 and 0.475-0. Wt.% carbon, which show densification. On the other hand, MA4 steels show the opposite behavior, since the negative values correspond to different levels of contraction and intense densification. Both trends are encountered either in Fe or FeCr base compositions and are aggravated with increasing MA additions. An increase in the MA1 content of 4 wt.%, and therefore in the volume of liquid phase, puts the dimensional stability under risk since excessive dimensional change is attained. Similarly, MA4 does but it leads to intense densification.

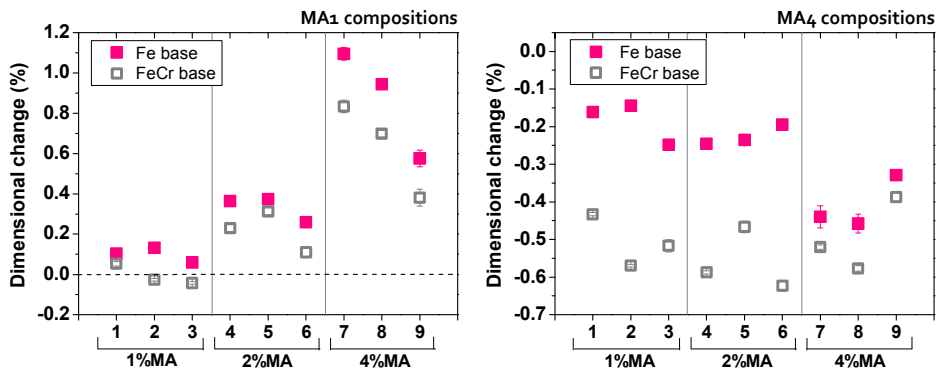


Figure VII-2. Dimensional change of Fe and Cr-alloyed compositions containing MA1 (left) and MA4 (right) additions

It can be observed the beneficial effect of carbon on dimensional stability to reduce the swelling extent of MA1 steels (see *compositions 3, 6, 9* which contain 0.7 wt.%). Higher contents of this reducing agent favor effective oxide reduction which is favorable to promote spreading of the liquid with lower contact angles and more intense sinternecks development and contribute to the densification. This effect is less clear in the case of MA4 steels but due to the limited distribution capacity of this liquid, this effect is expected to be considerably lower. However, for these compositions, it is observed an effect of the MA particle size. The use of finer MA4 particles (*compositions Fe7, Fe8, FeCr2, FeCr4 and FeCr6*) higher degrees of contraction are attained. The formation of the less volumes of liquid phase from a fine particle may reduce the effect swelling even more and help densification. The fact that this effect has not been observed in MA1 steels does not necessarily mean that there is no contribution from the particle size in these systems, just that this effect is masked by other factors that have a greater influence in the dimensional change (eg. total volume of liquid phase, carbon content or powder base composition).

From all the above, the combination of low MA additions and high carbon contents favor the more favorable dimensional response. By admixing 1 wt.% MA1 powders it is possible to have steels with excellent dimensional stability, close to zero.

7.2. MICROSTRUCTURE OF STEELS CONTAINING MASTER ALLOY ADDITIONS

Through the introduction of different carbon content and master alloy additions to Fe and FeCr base powders a variety of microstructures is attained. Representative microstructures are presented in Figure VII-3 (Fe base systems) and Figure VII-4 (Cr-alloyed systems).

The main difference among them is the dissimilar degree of homogenization attained in the MA1 and MA4 containing steels, regardless the used base powder. The dissolutive character of each liquid phase determines the distribution capacity of the liquid and therefore the extent of distribution of the alloying elements in the matrix.

More homogenous distribution is promoted by the low dissolutive liquid MA1 which rapidly distributes and serves as a rapid transport of alloying elements throughout the steels. Pearlitic-ferritic microstructures compose Fe base compositions, where the amount of pearlite and finer pearlite increases with increasing carbon and MA contents (see evolution Fe2→Fe9). If these microstructures are compared to Fe base systems with MA4 additions, an increase of the local hardenability is noticeable. Martensitic-austenitic areas are distinguished around secondary pores for all the studied compositions as result of poor distribution capacity of liquid MA4 and high concentration of alloying elements on these areas.

Furthermore, it is also possible to notice the detrimental effect of using large-sized MA particles in the porosity. Big secondary pores are observed in Fe2 and Fe6 steels admixed with $d_{90} \sim 75 \mu\text{m}$ MA particles. Homogeneity differences are also observed on Cr-alloyed steels, but higher contents of non-equilibrium phases are encountered as a result of higher hardenability of these steels. The amount and distribution of these phases depends on the local alloy content.

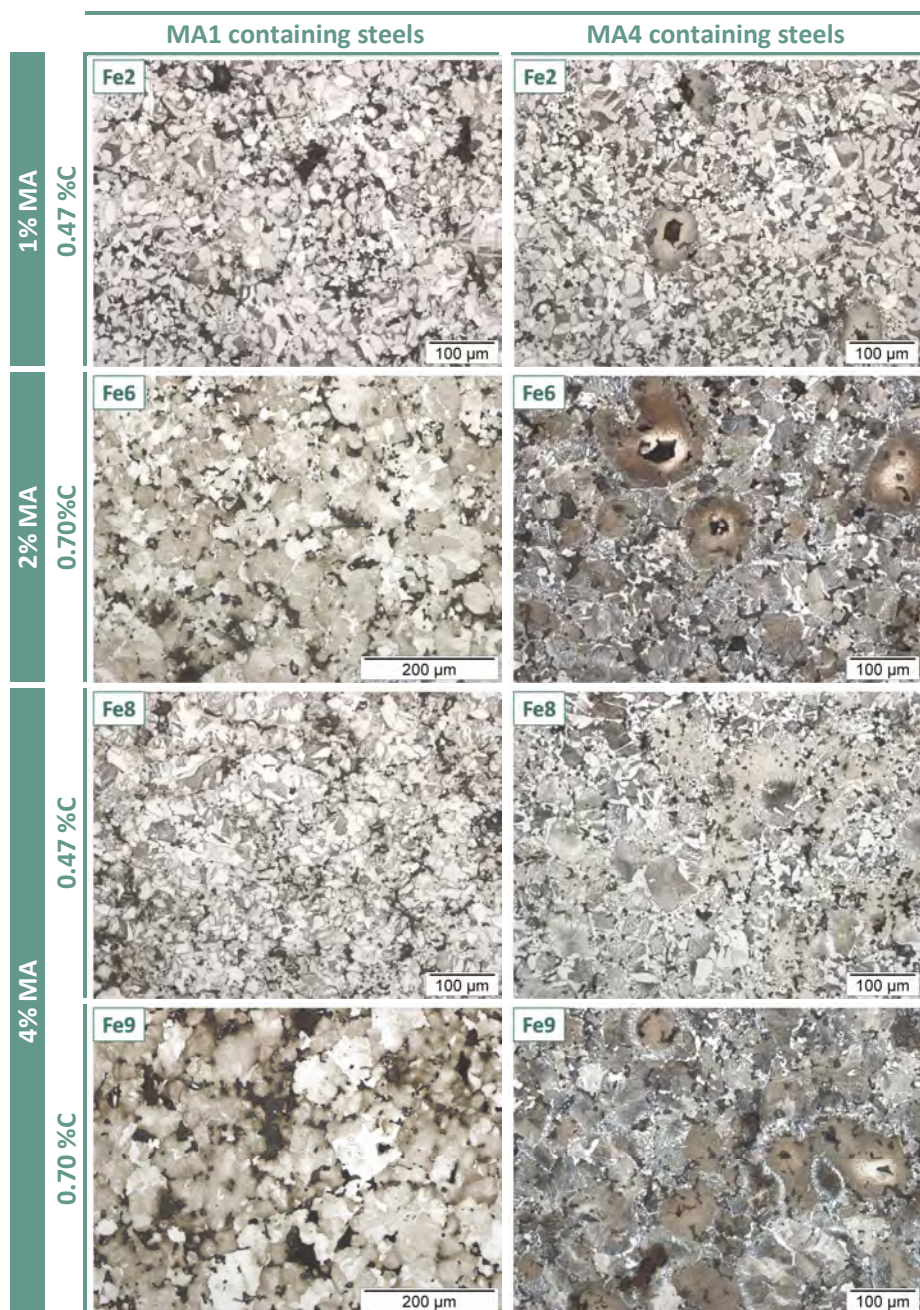


Figure VII-3. Representative microstructures of Fe base steels containing (left) MA1 and (right) MA4 additions: Fe2, Fe6 and Fe9 compositions

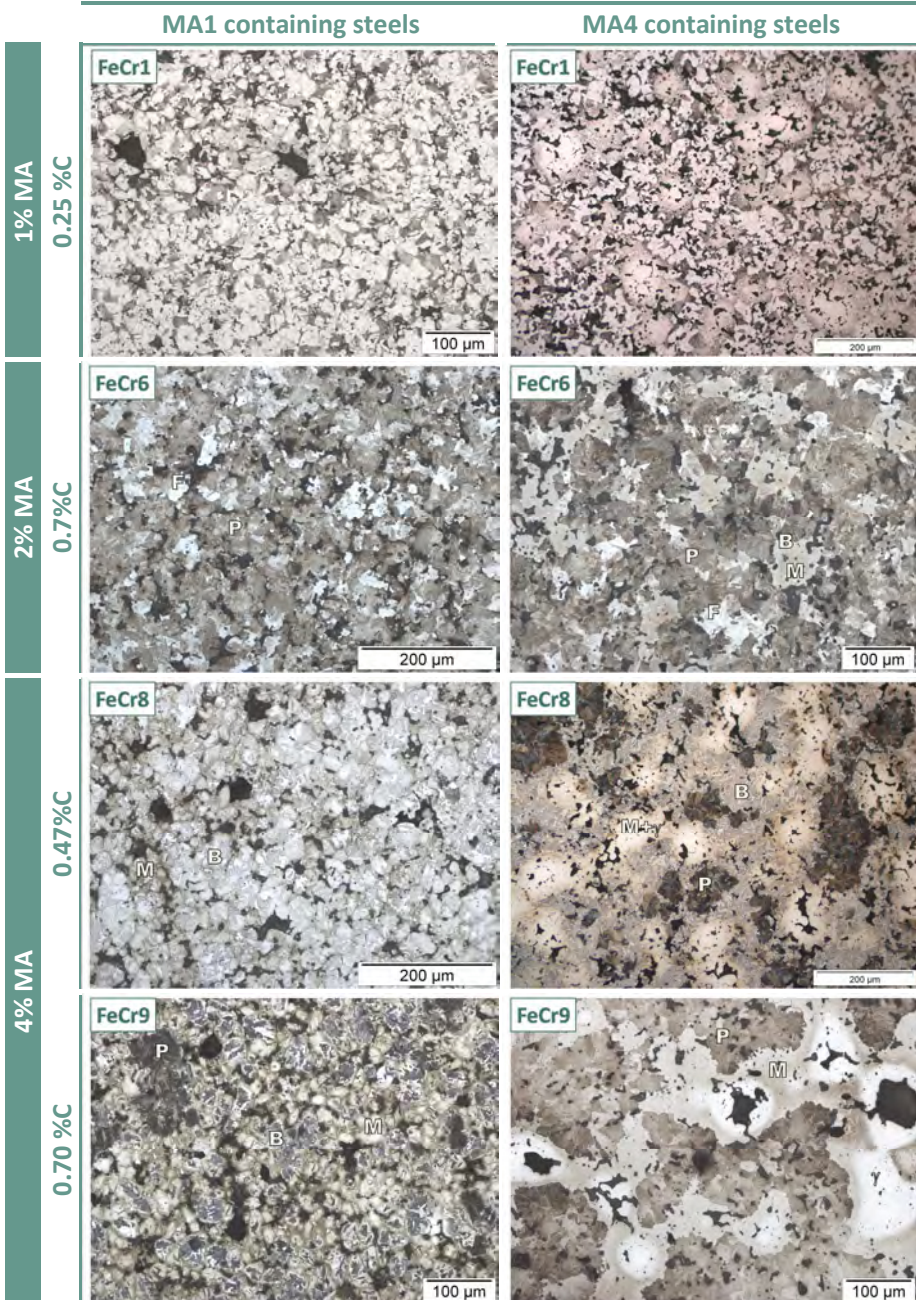


Figure VII-4. Representative microstructures of FeCr base steels containing (left) MA1 and (right) MA4 additions: FeCr1, FeCr6, FeCr8 and FeCr9 compositions

MA1 FeCr-systems comprise ferritic-pearlitic microstructures (FeCr1 and FeCr6) with MA contents below 2 wt.%, where the amount of pearlite is controlled by the admixed carbon content. Combining 4 wt.% MA with high carbon contents favors the transformation to bainitic-martensitic microstructures (FeCr8 and FeCr9). Prevalent bainitic microstructures are favored with presence of martensite located at the grain boundaries, where there is high concentration of alloying elements.

In the case of MA4 containing steels, carbon content increases the amount of pearlite in the matrix while increasing MA contents leads to the formation of large high alloyed martensitic-austenitic areas surrounded by bainite.

All the above physical and microstructural characterization serves as an experimental validation of the intimate correlation that has been pointed out in the previous chapters between the features of the liquid phase and the characteristics of the sintered steel, which has been summarized in Table VII-4.

In a liquid-Fe base system where the liquid presents an excellent wetting capacity, the intersolubility condition between the phases is a key parameter of the design of the liquid phase and its behavior during sintering. Although the liquid phase presents a transient nature and is eventually consumed through solid solution, its dissolutive character plays an essential role in the development of the microstructure and the dimensional response of the steel.

This highlights the possibility of anticipating the behavior of the liquid and in consequence adjusting its features to fulfil a specific requirement. A Low dissolutive interaction between the phases assures high degrees of homogenization but a lack of densification will be present.

However, it is possible to adequately adjust the liquid volume and carbon content to get a dimensional change close to zero. On the contrary, a modification of the solubility towards high dissolutive condition promotes more heterogeneous distribution of the alloying elements and intense final densification.

Table VII-4. Correlating the features of the liquid phase to the characteristics of the sintered steel

INTERSOLUBILITY CONDITION BETWEEN THE LIQUID AND THE SOLID		
	LOW SOLUBILITY OF THE SOLID IN THE LIQUID	HIGH SOLUBILITY OF THE SOLID IN THE LIQUID
<i>Liquid phase features</i>		
Dissolutive capacity	Low	High
Wettability	Excellent	Excellent, slower kinetics
Infiltration capacity (distribution)	Excellent: even distribution of the alloying elements	Limited: local concentration of the alloying elements
<i>Sintered Steel features</i>		
Densification	Limited degree of densification	Pronounced densification
Dimensional stability	Swelling tendency, possibility to design dimensional change close to zero	Pronounced contraction
Microstructure	High degree of homogenization	High local hardenability

7.3. MECHANICAL PROPERTIES OF STEELS CONTAINING MASTER ALLOY ADDITIONS

According to the importance of reduction/oxidation processes in PM steels, it is first presented the relation between the final oxygen content and the carbon loss in Figure VII-5. As expected, the reduction of present oxides results in a decarburization of the steel since most of this reduction takes place through carbothermal reactions. An increase in the sintering temperature in the case of MA4 containing steels leads to reduced oxygen content due to more efficient removal of oxides [1-5].

All the compositions present low oxygen levels, below 0.12 % and comparable to commercially available steels [3]. Cr-alloyed compositions register higher oxygen contents than Fe compositions as a result of the higher initial oxygen content of the powder base. On these FeCr compositions it is observed the greatest benefit of applying high temperature sintering, which has allowed effective reduction of more stable oxides [2, 4, 6-9].

Compositions admixed with low master alloy contents and high carbon contents (*compositions 3 and 6*) present the lowest oxygen contents; on the contrary, the combination of 4 wt.% MA with 0.25 wt.% carbon (*composition 7*) leads to the highest values.

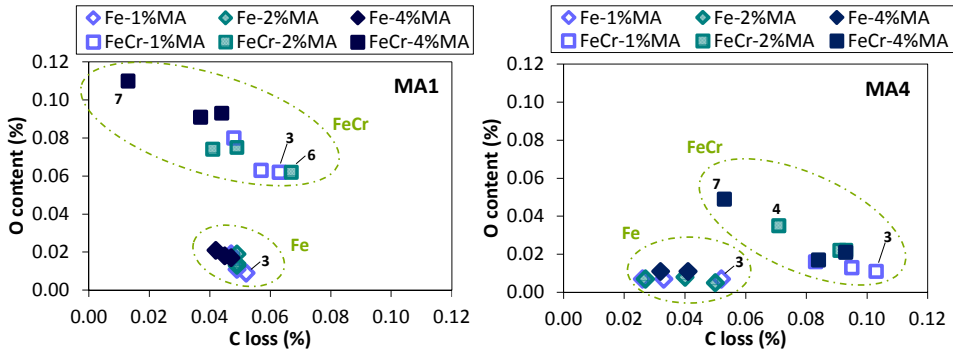


Figure VII-5. Final oxygen content vs. carbon loss of the selected sintered steels containing (left) MA1 and (right) MA4 additions

Mechanical properties of the selected steels are presented in Figure VII-6 and Figure VII-7. In the graphs, compositions depicted in Table VII-1 have been divided into three groups according to the admixed MA content: the 1%MA group (steels from 1 to 3, with increasing carbon contents), the 2%MA group (steels from 4 to 6) and the 4%MA group (steels from 7 to 9). The label Fe and FeCr are used to designate Fe base and Cr-alloyed compositions respectively.

In the case of MA1 containing steels (see Figure VII-6) a similar trend is observed in all Fe and Cr-alloyed compositions. Increasing the alloy content has a beneficial effect on strength with the corresponding loss of ductility. But, for the same alloy levels, FeCr compositions show higher performance, except for steels admixed with 4 wt.% MA and high carbon contents (*compositions 8 and 9*). This behavior is consistent with the differences encountered in the microstructures of these steels. Increasing the amount of finer pearlite contributes to this mechanical improvement. However, those steels presenting bainitic-martensitic microstructures show lower performance since the location of martensite at the grain boundaries leads to embrittlement under loading.

Hardness is also increased with the alloy content which proves the efficient incorporation of the alloying elements in the matrix which in turn, reduces the energy impact values. This is especially pronounced in FeCr compositions admixed with 4 wt.% MA.

The best combination of properties is attained with 1 and 2 wt.% MA contents and high carbon contents, *compositions 3, 5 and 6*. Cr-alloyed compositions *FeCr3, FeCr5 and FeCr6* are the most competitive option with strength values between 680-730 MPa, elongation between 0.5-1.3 %, hardness between 200-280 HV10 and impact energies values of 16-22 J. Moreover, this group of steels also presented an excellent dimensional stability which makes them industrially attractive.

MA1 containing compositions

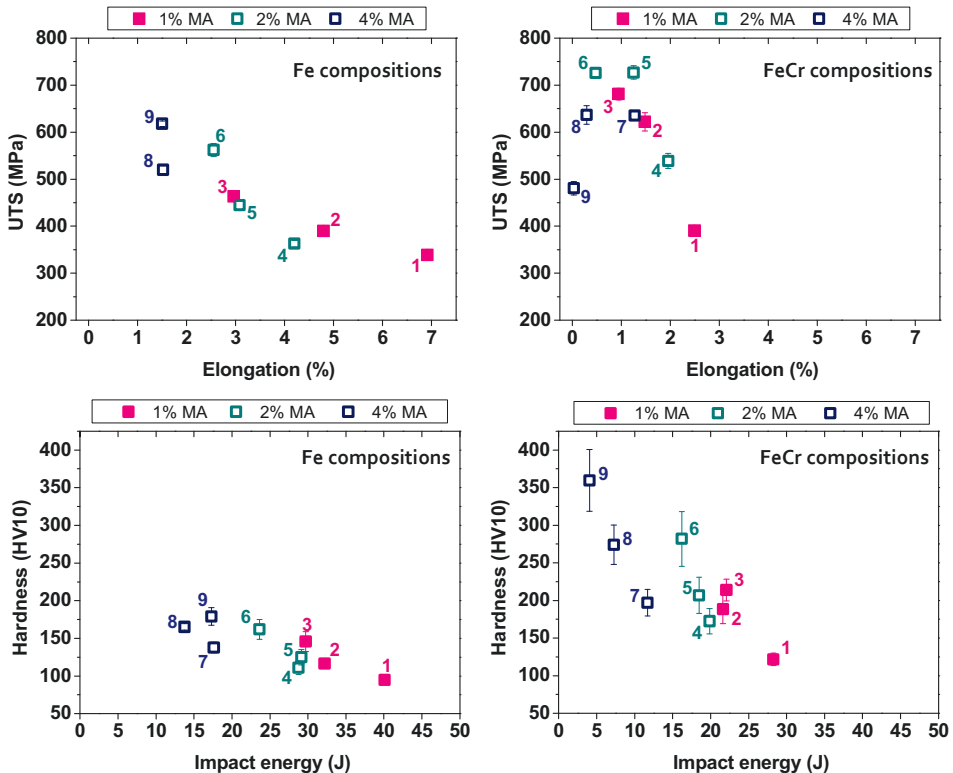


Figure VII-6. Mechanical properties of Fe and FeCr steels containing MA1 additions.
Sintering: 1120 °C, 30 min in 95%N₂-5%H₂, C.R. ~0.8° C/s

Figure VII-7 shows the mechanical properties of MA containing compositions, both Fe and Cr-alloyed steels. A similar improvement of the performance is observed for MA4 steels with increasing alloy content, but with significant difference compared to steels admixed with MA1 additions: a substantial improvement of elongation and impact energy values. The increase in the sintering temperature and the properties of this liquid favor high levels of

densification, more rounded porosity and more efficient oxide reduction, which in turn set the conditions for improved ductility in the steel.

MA4 containing compositions

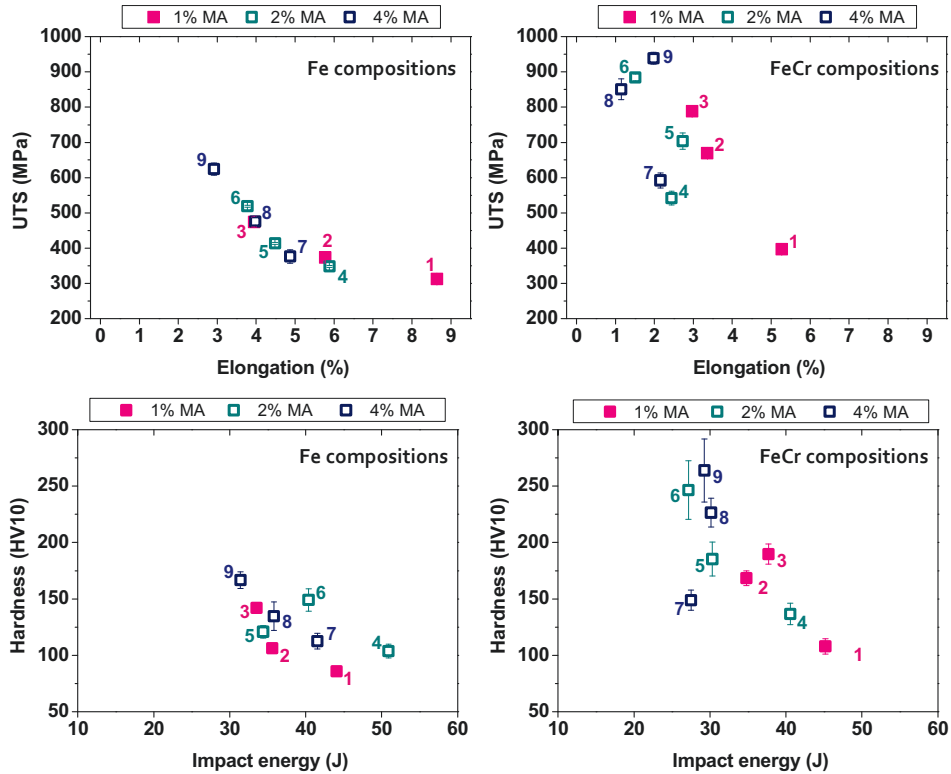


Figure VII-7. Mechanical properties of Fe and FeCr steels containing MA4 additions.
Sintering: 1250 °C, 30 min in 95%N₂-5%H₂, C.R. ~0.8° C/s

Steels admixed with MA contents above 2 wt.% combined with high carbon contents present the most competitive balance of properties. Fe base compositions 3, 6 and 8 exhibit strength values of 470-520 MPa, elongation around 4 %, hardness of 140 HV10 and impact values of 34-40 J, while analogous FeCr compositions present higher strength and hardness, with no significant loss of ductility.

From a microstructural point of view, this improvement is associated to an increase in the pearlite content and higher local hardenability. However, it should be noted that extensive areas of martensite (from FeCr9 composition) are detrimental for the performance of the steel, while the presence of balance

between bainite and martensite such as a in *FeCr8 composition* can lead to high strength and ductility values.

7.4. FRACTOGRAPHIC ANALYSIS

Complementary fractographic investigation is carried out to compare the main failure micromechanisms in regard to the differences in the microstructure and sintering conditions of the steels. A selection of the fracture surfaces is presented in Figure VII-8 (MA1 containing compositions) and Figure VII-9 (MA4 containing compositions).

In steels with prevalent ferritic-pearlitic microstructures (Fe base compositions, see *Fe9 compositions* from Figure VII-8 and Figure VII-9), fracture is mainly dominated by interparticle dimple ductile fracture and cleavage. The extension of the fracture facets and the level of local deformation give an idea of the strength of the inter-particle connections developed during sintering [10-12].

MA4 containing steel shows larger areas of inter-particle contacts and higher degree of local deformation which is consistent with the improved strength and ductility values of this steel. Elongated dimples are found which are characteristic of ductile failure in pearlite and ferrite, while cleavage is related to failure in pearlite through cementite lamella and, in the case of MA4 steels, it is associated to high alloyed martensitic areas. These cleavage facets are mainly located around secondary pores.

For the FeCr steels, the failure micromechanisms that govern fracture vary among the compositions, as expected from the found microstructural differences. Inter-particle dimple ductile fracture is the main failure micromechanism of Cr-alloyed steels admixed with low MA1 additions (see *FeCr3 composition*), which present prevalent pearlitic-bainitic microstructures. Fine equiaxed dimples result from the failure of bainite while more elongated dimples are related to ductile fracture of pearlite. Although bridge porosity and carbides initiated dimple formation, the presence of oxide inclusions rich in Si and Cr is also observed.

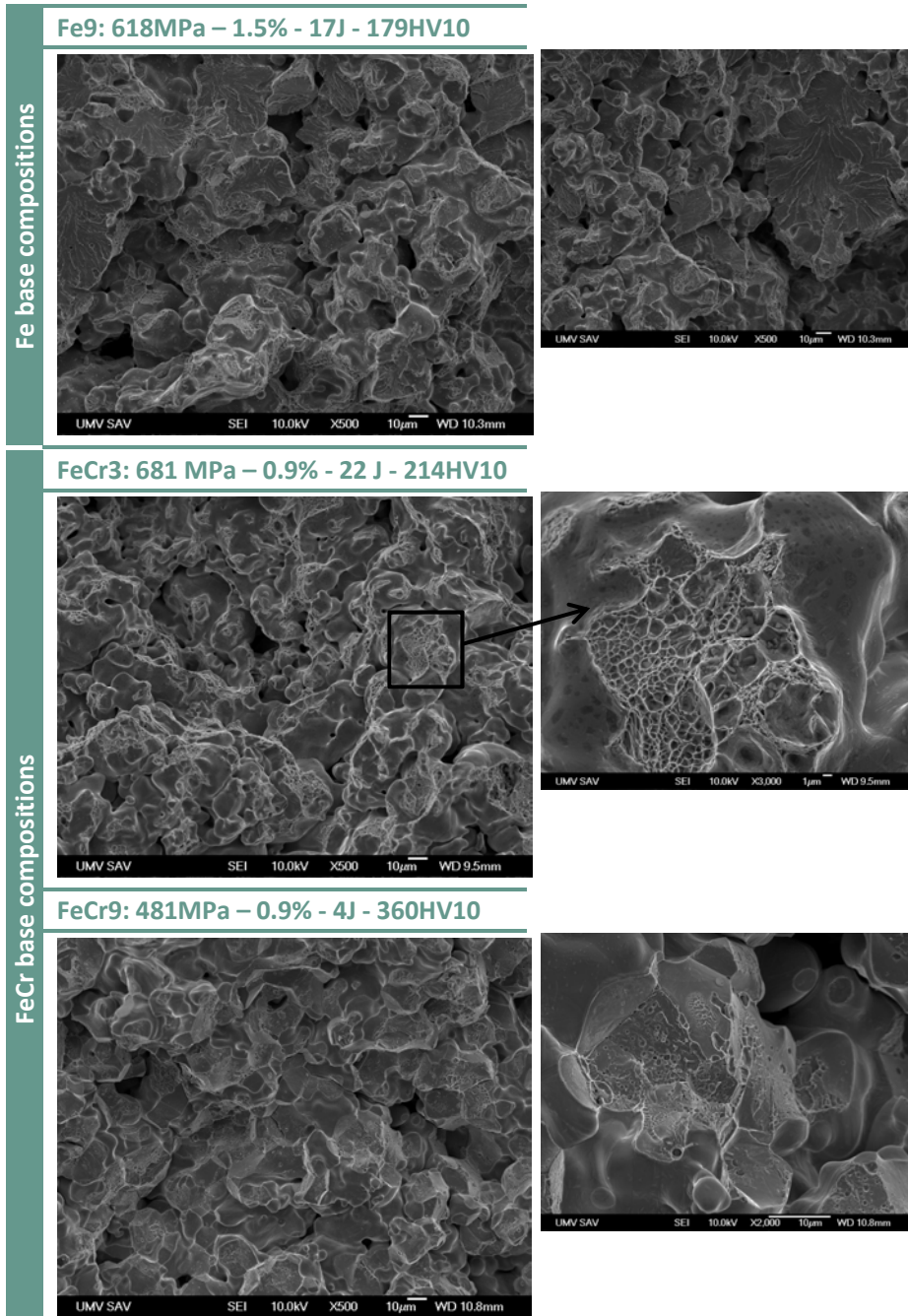


Figure VII-8. Fracture surfaces of MA1 containing steels (from top to bottom): Fe9 (Fe-0.7%C-4%MA), FeCr3 (FeCr-0.7%C-1%MA) and FeCr9 (Fe-0.7%C-4%MA).
Sintering: 1120 °C- 30min in 95%N₂-5%H₂

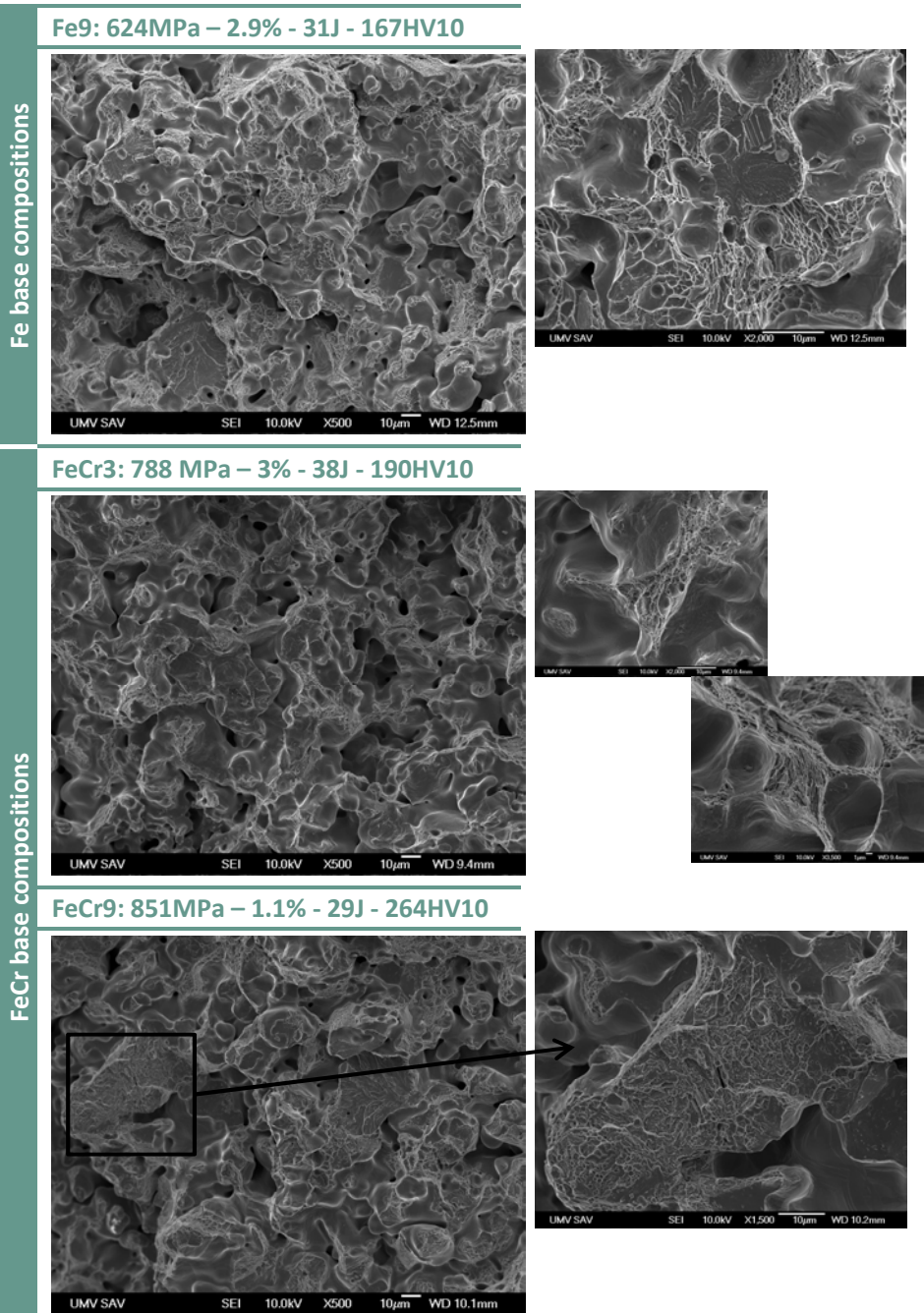


Figure VII-9. Fracture surfaces of MA4 containing steels (from top to bottom): Fe9 (Fe-0.7%C-4%MA), FeCr3 (FeCr-0.7%C-1%MA) and FeCr9 (Fe-0.7%C-4%MA).
Sintering: 1250 °C- 30min in 95%N₂-5%H₂

Previous studies carried out on Fe-Cr-Mo and Fe-Mn-Cr steels [4, 7, 13-16] have reported the existence of particulate oxides of high thermodynamic stability rich in Cr, Mn and Si that get enclosed inside the sinter-necks as sintering progresses. These particulate either present at the original particles or created through the transformation of Fe surface oxides residues grow during the process and considerably reduce the ductility of the steels. These inclusions are observed even in the presence of low master alloy contents.

In Cr-alloyed steel with high MA1 contents fracture surface drastically changes, see *FeCr9 composition*. Intergranular decohesive fracture arises as a consequence of grain boundary degradation. This is caused by the presence of free liquid phase and brittle martensite at the grain boundaries which deteriorates the performance of the steel, as it was shown earlier. This in turn explains the low elongation and impact values of the family of steels admixed with 4 wt.% MA.

A change in the fracture micromechanisms of FeCr steels containing MA4 additions is also observed. At low MA4 contents (*FeCr3 composition*) where pearlitic-martensitic microstructures predominate, evidences of ductile micromechanisms and localized cleavage facets are found. The presence of highly elongated dimple areas and transgranular failure in ductile dimple mode with development of local plastic flow indicates an excellent combination of strength and toughness in the material, which is consistent with the previous mechanical characterization. Increasing the MA4 addition leads to higher amount of connections and larger cleavage facets related to the failure in martensite. Small intergranular failure along martensite grain boundaries is also found together with localized quasi-cleavage areas typical of high-strength materials.

7.5. COMPARATIVE WITH COMMERCIAL LOW ALLOYS STEELS

As a final validation step of the developed systems it is presented a comparative between the performance of low alloyed steels available in the market and the level of properties achievable with the steels modified with the designed master alloys. For the comparison, steels admixed with 1-4 wt.% Cu and/or Ni powders are considered (eg. prealloyed or plain Fe base powders alloyed through elemental mix, diffusion-alloyed powders). All of them with density values round $7.0\text{--}7.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and carbon content between 0.5-0.8 wt.%, sintered

in industrial conditions at 1120 and 1250 °C for 30 min in endogas or N₂-H₂ atmosphere (cooling rate: 0.8-1 °C·s⁻¹) [17-19].

Figure VII-10 depicts the relation of properties for all the considered steels together with the MA1 and MA4 steels (highlighted in color). Only master alloy additions of 1-2 wt.% and carbon contents of 0.47-0.7 wt.% are considered since they present the most competitive dimensional response. The designed steels provide a level of properties in the range of the commercial steels. Except for prealloyed and diffusion-alloyed systems sintered at high temperature that also present higher alloy content (6 wt.%) present superior performance. The main benefit of the designed lean steels lies on the improved values of impact energy, even those from MA1 steels sintered at low temperature. This highlights once more the importance of carefully designing the properties of the liquid and its interaction with the solid. It is a fundamental step for achieving an improved performance of a steel, if minimized alloy contents are pursued.

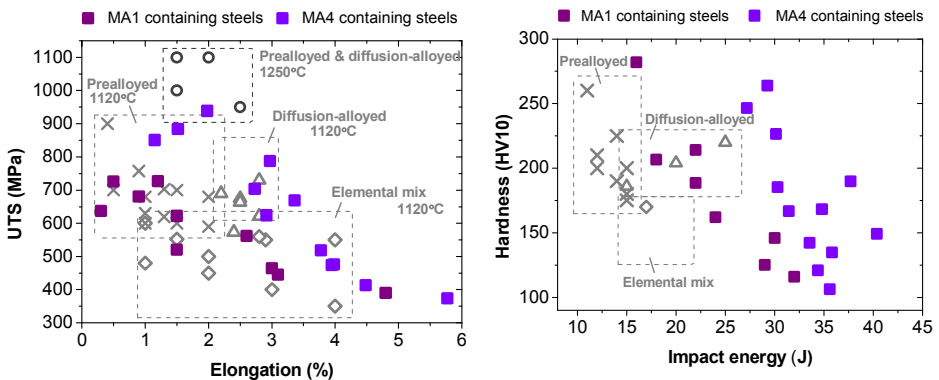


Figure VII-10. Comparison of the level of properties between commercially available low steels [17-19] and the steels designed in this work

Furthermore, the mechanical performance of steels admixed with the Cu-base MA1 is compared to the Fe-C-Cu and FeCr-C-Cu systems, maintaining the same carbon (0.47-0.7 wt.%) and liquid phase promoter content (1-2 wt.%). From Figure VII-11, it is seen slightly higher values of strength, elongation and hardness in the MA1 containing steels. The main improvement is observed in the impact energy values and the dimensional response. This may be connected to the lower sensitivity of this liquid to wetting conditions in comparison to Cu which in turn results in a more favorable spreading and enhancement of sintering mechanisms.

5. E. Hryha and L. Nyborg, *Thermogravimetry study of the effectiveness of different reducing agents during sintering of Cr-prealloyed PM steels*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry: pp. 1-10.
6. O. Bergman, *Influence of oxygen partial pressure in sintering atmosphere on properties of Cr–Mo prealloyed powder metallurgy steel*. Powder Metallurgy, 2007. vol. 50 (3): pp. 243-249.
7. D. Chasoglou, E. Hryha and L. Nyborg, *Fractographic Investigation of Chromium-alloyed PM Steels Sintered in Atmospheres with Varying Hydrogen Content*. Powder metallurgy progress, 2011. vol. 11 (1-2): pp. 32-41.
8. H. Danninger and C. Gierl, *New alloying systems for ferrous powder metallurgy precision parts*. Science of Sintering, 2008. vol. 40 (1): pp. 33-46.
9. S. Kremel, H. Danninger and Y. Yu, *Effect of sintering conditions on particle contacts and mechanical properties of PM steels prepared from 3% Cr prealloyed powder*. Powder metallurgy progress, 2002. vol. 2 (4): pp. 211-221.
10. D. Broek, *Elementary engineering fracture mechanics*. 1986: Springer.
11. H. Danninger, G. Jangg, B. Weiss and R. Stickler, *Microstructure and mechanical properties of sintered iron. I: Basic considerations and review of literature*. PMI. Powder metallurgy international, 1993. vol. 25 (3): pp. 111-117.
12. E. Dudrová and M. Kabátová, *Fractography of sintered iron and steels*. Powder metallurgy progress, 2008. vol. 8: pp. 59-72.
13. D. Chasoglou, E. Hryha and L. Nyborg, *Effect of sintering atmosphere on the transformation of surface oxides during the sintering of chromium alloyed steel*. Powder metallurgy progress, 2009. vol. 9 (3): pp. 141-147.
14. E. Hryha, E. Dudrova and L. Nyborg, *On-line control of processing atmospheres for proper sintering of oxidation-sensitive PM steels*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. vol. 212 (4): pp. 977-987.
15. E. Hryha, C. Gierl, L. Nyborg, H. Danninger and E. Dudrova, *Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese*. Applied Surface Science, 2010. vol. 256 (12): pp. 3946-3961.
16. E. Hryha and L. Nyborg. *Oxide Transformation During Sintering Of Prealloyed Water Atomized Steel Powder*. in *Proceedings of World Congress & Exhibition PM2010*. 2010.
17. Höganäs, *Iron and steel powders for sintered components. Product data handbook: powder grades & sintered properties*. 2002, Höganäs, Sweden: Höganäs AB.
18. C. Larsson and U. Engström, *High Performance Sinter Hardening Materials for Synchronizing Hubs*, EuroPM, Barcelona, 2011, EPMA.
19. J. Tengzelius. *Advances in Steel Powders for High Performance PM Parts*. in *Proceeding of the Powder Metallurgy Conference*. 2005.



Conclusions



The optimized use of the alloying elements is one of the preferred strategies of the PM industry to manufacture cost-efficient and high performance sintered steel.

The present research work has contributed in this direction with the design and characterization of new Cu-Ni-Si master alloy compositions that promote the formation of a liquid phase with specific features during sintering. This goal has been accomplished through the use of a novel methodology that combines a thermodynamic study of the alloying system with an experimental characterization of the liquid phase and its effects on the sintered steel. In particular, two master alloy compositions have been developed: a Cu-base MA (96.7Cu-2.1Ni-1.2Si, wt.%) for sintering at low temperature (1120 °C) and a Ni-base MA (84.5Ni-3.9Cu-11.6Si, wt.%) to modify steels for sintering at 1250 °C. the addition of MA contents below 2 wt.% to Fe-C systems give rise to lean steel with tailored microstructures presenting a competitive level of properties and dimensional stability.

The study has revealed the intimate relationship between the solubility of the system and the characteristics of the formed liquid phase during a real sintering process which, in sum, is the main controlling parameter of the dimensional stability, microstructure and properties of the steel. It has been demonstrated the viability of controlling the behavior of the liquid phase and its effects on the sintered steels already from the design step of the master alloy, if the solubility of the system is adequately adjusted.

The main conclusions of this work are described below:

- The magnitude of the dissolutive processes modifies the wetting capacity and the degree of infiltration of the liquid phase. Intense dissolutive processes considerably reduce wetting kinetics and distribution distances of the alloying elements.
- Si present in the liquid phase enables better wetting conditions. The metallothermic reduction afforded by Si on the surface of the Fe surface enables partial removal of the surface oxide that acts as a wetting barrier, promoting metal-metal contacts and improving wetting behavior of the designed liquid phases. This in turn helps to avoid local non-wetting behavior and contribute to better control of dimensional stability. The Cu-base MA, with 1.2 wt.% Si admixed in the composition,

shows an improved wetting capacity compared to pure Cu when no reducing agents are present (C or/and H_2).

- Under wetting and low dissolutive conditions, the liquid phase acts as an efficient transport vehicle of the alloying elements. The excellent capacity to penetrate and distribute throughout the microstructure gives rise to high levels of homogenization in the steel. However, this high degree of penetration induces a swelling effect in the steel. Only in the presence of a wetting liquid with a marked dissolutive character it is possible to limit the expansion, since the distribution capacity is practically inhibited. The intense dissolution favors the concentration of the alloying elements in the areas where the liquid has been created and heterogeneous microstructures are obtained, with presence of high strength areas around secondary pores.
- Densification is controlled by the balanced between swelling upon melting of the master alloy and the contraction during the isothermal stage. High dissolutive liquid enables better conditions for densification, since the lower magnitude of swelling can be more easily compensated during sintering and densification can be promoted.
- From a dimensional point of view, a low dissolutive liquid phase is more sensitive to sintering conditions. The presence of reducing agents (C or/and H_2) contributes to reduce the swelling effect related to the extension of the liquid, since distribution of the liquid occurs with lower contact angle values.
- Evolution of local plastic deformation in the steel is highly conditioned by porosity features. More rounded pores and isolated porosity give rise to lower localization of local deformation. Plastic deformation starts in the bigger and elongated pores perpendicularly orientated to the loading axis, which eventually favors the formation of deformation bands linking the porosity. More rounded and more isolated porosity is essential to favor a more even distribution of plastic strains. Crack propagation occurs from pore to pore through the shortest distances between pores.
- The addition of master alloy contents below 2 wt.% and carbon contents between 0.47-0.7 wt.% to Fe and Cr-prealloyed base steels leads to most competitive combination of properties and dimensional behavior. Elongation and impact energy values are significantly superior to

commercially available sintered steels with similar density and alloy contents. Steels admixed with Cu-base MA powders sintered at 1120 °C present values are in the range of 1-3 % and 16-30 J, while steels with the Ni-base MA sintered at 1250 °C exhibit 2-4 % deformation and 30-40 J of impact energy.

This work has complemented and added new understanding on the phenomena taking place during sintering in the presence of a transient liquid. It has also proved the accuracy of the applied methodology as an optimization method of the master alloy approach.

In sum, it has been proved the feasibility of “customizing” the properties of the steel based on an adequate characterization of the alloying system and its interaction in contact with the powder base.



Publicaciones y Contribuciones a Congreso

PATENTE

Título	Copper based alloy powder
Inventores	E. Bernardo, M. Campos, JM.I Torralba, R. Frykholm
Nº. Patente	EP 14161413.1

PUBLICACIONES EN REVISTAS

Título	Design of low-melting point compositions suitable for transient liquid phase sintering of PM steels based on a thermodynamic and kinetic study
Autores	E. Bernardo, R.Oro, M. Campos, JM.Torralba
Publicación	<i>Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science</i> vol. 45 (4): p.1748-1760 (2013)

Abstract

The possibility of tailoring the characteristics of a liquid metal is an important asset in a wide number of processing techniques. For most of these processes, the nature and degree of the interaction between liquid and solid phases are usually a focus of interest since they determine liquid properties such as wettability and infiltration capacity. Particularly, within the Powder Metallurgy (PM) technology, it is considered one of the key aspects to obtain high performance steels through liquid phase sintering. In this work, it is proved how thermodynamic and kinetics software are a powerful tool to study the liquid/solid interactions. The assessment of different liquid phase promoters for transient liquid phase sintering is addressed through the use of ThermoCalc and DICTRA calculations. Besides melting temperatures, particular attention is given to the solubility phenomena between the phases and the kinetics of these processes. Experimental validation of thermodynamic results is carried out by wetting and infiltration experiments at high temperatures. Compositions presenting different liquid/solid solubility are evaluated and directly correlated to the behavior of the liquid during a real sintering process. Therefore, this work opens the possibility to optimize liquid phase compositions and predict the liquid behavior from the design step, which is considered of high technological value for the PM industry.

Título	Understanding the contribution of the microstructure in the fracture behavior of sintered steels
Autores	JM. Torralba, L. Esteban, E. Bernardo, M. Campos
Publicación	Aceptado en Powder Metallurgy

Abstract

Microstructural features of sintered steels, which comprise both phases and porosity, strongly condition the mechanical behaviour of the material under service conditions. Many research activities have dealt with this relationship since better understanding of the microstructure-property correlation is the key of improvement of current PM steels. Up to now, fractographic investigation after testing has been successfully applied for this purpose and, more recently, the in-situ analysis of crack evolution through the microstructure as well as some advanced computer-assisted tools. However, there is still a lack of information about local mechanical behavior and strain distributions at the micro-scale in relation to the local microstructure of these steels, ie. which phases in heterogeneous PM microstructures contribute to localization of plastic deformation or which phases can impede crack propagation during loading. In the present work, these questions are addressed through the combination of three techniques: (1) in-situ tensile testing (performed in the SEM) to monitor crack initiation and propagation; (2) Digital Image Correlation (DIC) technique to trace the progress of local strain distributions during loading and (3) fractographic examination of the loaded samples. Three PM steels, all obtained from commercially available powders but presenting different microstructures, are examined: a ferritic-pearlitic Fe-C steel, a bainitic prealloyed Fe-Mo-C steel and a diffusion alloyed Fe-Ni-Cu-Mo-C steel, with more heterogeneous microstructure (ferrite, pearlite, upper and lower bainite, martensite and Ni rich austenite).

CONTRIBUCIONES A CONGRESO

Congreso	<i>EuroPM 2011: Congress & Exhibition</i>
Fecha y lugar	Octubre 2011, Barcelona (España)
Título	Liquid phase sintering: spreading, wetting and infiltration behavior in a successful reference system, Fe-C-Cu
Autores	R.Oro, E. Bernardo, M. Campos, JM.Torralba
Participación	Oral

Abstract

The environmental problems related with the use of Cu, as well as its increasing cost in the market have promoted the need for new alloying elements which can provide similar, or improved properties compared of to the traditional Fe-Cu-C systems. However, in order to replace a system which is among the most important in the PM field, understanding the key of its success becomes essential. The aim of this work is to study the features of liquid Cu in terms of wetting angle and infiltration behavior, under inert (Ar) or reducing (mixes N₂-H₂) atmospheres, when increasing amounts of carbon are added to the iron substrate. The influence of time and temperature on these parameters was measured using a Krüss equipment, which allows continuous monitoring of the pair drop-substrate during the different stages of wetting. Since the wetting and liquid-spreading characteristics depend on the ability of the liquid metal to dissolve the substrate, all of the specimens were prepared after the experiments for cross-sectional examination by scanning electron microscopy (SEM).

Congreso	<i>IV Congreso Nacional de Pulvimetalurgia</i>
Fecha y lugar	Junio 2012, Sevilla (España)
Título	Optimización de composiciones de aleaciones maestras para la sinterización de aceros pulvimetalúrgicos mediante fase líquida
Autores	E. Bernardo, R. Oro, M. Campos, J.M Torralba
Participación	Oral

Resumen

La fabricación de componentes mediante sinterización en fase líquida ocupa un lugar privilegiado en la industria pulvimetalúrgica, sin embargo, resulta necesaria la reducción de problemas asociados al control dimensional, la distribución de elementos de aleación o el grado de densificación, para mejorar la competitividad de dicha técnica. Para ello, es esencial la formación de una fase líquida que asegure una distribución homogénea de los elementos de aleación y, además, proporcione un adecuado mojado del polvo base. En este sentido, este trabajo presenta una metodología de diseño de composiciones de bajo punto de fusión que permite predecir y controlar la formación de fase líquida en los sistemas de aleación Fe-Mn-Si y Cu-Ni-Si. El diseño de la aleación maestra parte del estudio preliminar termodinámico con ThermoCalc y DICTRA. Entre las técnicas utilizadas para la caracterización experimental, los ensayos de mojado e infiltración proporcionan información de gran valor tecnológico sobre la aparición, propagación y evolución del líquido, que son aplicables al comportamiento de dicho líquido durante un proceso real de sinterización. La naturaleza de la interacción (inerte o disolutiva) entre la fase líquida y el polvo base depende sustancialmente de la composición de la atmósfera y el polvo. Por tanto, se trata de un procedimiento muy versátil y eficaz para el diseño de aleaciones maestras que favorezcan la aparición de una fase líquida con las propiedades de partida deseadas.

Congreso	<i>IV Congreso Nacional de Pulvimetalurgia</i>
Fecha y lugar	Junio 2012, Sevilla (España)
Título	Interpretación de los factores clave para la sinterización con fase líquida mediante estudios de mojado en el sistema de referencia Fe-C-Cu
Autores	R. Oro, E. Bernardo, M. Campos, J.M Torralba
Participación	Oral

Resumen

En los últimos años, el uso de software de cálculo termodinámico ha favorecido el desarrollo de nuevos sistemas de aleación que activen la sinterización a través de la formación de una fase líquida. Sin embargo, de cara a la industria, resulta imprescindible el estudio de las características de mojado e infiltración de dichas fases líquidas. Puesto que el Cu es uno de los elementos de aleación más conocidos y utilizados en la sinterización en fase líquida de aceros, un estudio detallado de la propagación y evolución de este líquido puede sentar las bases para futuros diseños. En este trabajo se ha estudiado la capacidad de mojado del Cu líquido sobre sustratos de Fe y Fe-C bajo distintos tipos de atmósfera: inerte (Ar) o ligeramente reductora (N₂-10H₂-0.1CH₄). Los resultados indican que un mojado adecuado del sustrato se encuentra fuertemente condicionado por una reducción efectiva de los óxidos metálicos de la superficie. La presencia de un agente reductor, bien hidrógeno de la atmósfera o carbono en el sustrato, provoca una disminución significativa de los valores de ángulo de contacto entre el líquido y el metal sólido sin modificar la excelente capacidad de infiltración del cobre ni la cinética del proceso. De esta manera, puede favorecerse la densificación del material durante el proceso de sinterización.

Congreso	<i>EuroPM 2012: Congress & Exhibition</i>
Fecha y lugar	Septiembre 2012, Basilea (Suiza)
Título	Effect of liquid content on dimensional stability and sinter properties of liquid-phase sintered low alloyed steels
Autores	E. Bernardo, R.Oro, M. Campos, R.Frykholm, O. Litström, JM.Torralba
Participación	Oral

Abstract

Dimensional control and tight tolerances have become a crucial issue for the PM industry to be a cost-effective technology. Liquid-phase is commonly used for sintering low-alloyed steels. The presence of a liquid phase can activate densification of the steel; however it might as well cause swelling depending on the amount of liquid, wetting behavior and liquid composition. This study reports the effect of the addition of increasing amounts of Cu-Ni-Zn master alloy (3%, 6% and 9%) to plain iron powders along with 0.5wt.% graphite and 0.6wt.% lubricant. Based on ThermoCalc calculations and thermal analysis, different sintering temperatures (above and below liquidus temperature of the master alloy) are proposed in order to evaluate the influence of liquid volume on dimensional change, densification and mechanical properties of the steel. Additional microstructural evolution reveals that optimization of the liquid volume provides with improved dimensional control and higher performance of the steel.

Congreso	<i>EuroPM 2012: Congress & Exhibition</i>
Fecha y lugar	Septiembre 2012, Basilea (Suiza)
Título	Liquid Phase sintering control based on effective alloying design
Autores	R.Oro, E. Bernardo, M. Campos, JM.Torralba
Participación	Oral

Abstract

A new methodology is developed for designing master alloys that can enhance sintering by liquid phase formation. Through thermodynamic and kinetic simulation not only the temperatures of liquid phase formation but also the interaction between liquid and solid particles can be predicted and controlled. ThermoCalc and DICTRA software helped to define compositions with the desired characteristics. Afterwards, macroscopic measurements of wetting and infiltration phenomena carried out using master alloy prototypes and Fe-base substrates, proved that the experiment conditions (atmosphere, carbon additions) and the type of interaction between the substrate and the liquid phase, have a critical influence on the overall behavior. The results obtained in these experiments are in agreement with thermodynamic and kinetic calculations provided by the software tools. Furthermore, dilatometry experiment carried out on green compacts containing additions of the master alloys studied confirm the applicability of the information obtained through macroscopic wetting and infiltration experiments, to a real sintering process.

Congreso	<i>World PM 2012: Powder Metallurgy World Congress & Exhibition</i>
Fecha y lugar	Octubre 2012, Yokohama (Japón)
Título	Influence of Powder Particle Size on the Mechanical Properties of PM Low Alloyed Steels Obtained by Additions of Cu-Ni-Zn Master Alloy
Autores	E. Bernardo, M. Campos, JM. Torralba, R. Frykholm, O. Litström
Participación	Oral

Abstract

In this study, addition of Cu-Ni-Zn master alloy to plain iron has been proposed in order to promote liquid phase formation during sintering and enhance densification of the steel. Two types of powder mixes were prepared by adding 6 mass% master alloy (with average particle sizes of 59 μm and 31 μm) along with 0.5 mass% graphite and 0.6 mass% lubricant. An additional bonded mix which is based on the fine master alloy powders and same composition is also presented. After sintering at 1120°C for 25 min, the influence of the particle size on the mechanical properties is investigated through tensile measurements and microstructural analysis as well as the effect of the alloying technique on the final properties of the part. The identification of dimensional changes in conjunction with some physical properties completed the study and allowed optimization of the route for this composition.

Congreso	<i>TKM 2013: International Workshop on Materials Design Process: Thermodynamics, kinetics and microstructure control</i>
Fecha y lugar	Junio 2013, Madrid (España)
Título	A thermodynamic and kinetic approach to the design of low-melting point compositions suitable for liquid phase sintering
Autores	E. Bernardo, R. Oro, M. Campos, J.M Torralba
Participación	Oral

Abstract

The possibility of tailoring the characteristics of a liquid metal is an important asset in a wide number of processing techniques. For most of these processes, the nature of the interaction between liquid and solid phases (defined as inert, dissolutive or reactive) is usually a focus of interest since it determines liquid properties such as wettability and infiltration capacity. Particularly, within the Powder Metallurgy (PM) technology, it is considered one of the key aspects to obtain high performance steels through liquid phase sintering. In this work, it is proved how thermodynamic and kinetics software are a powerful tool to study the liquid/solid interactions. The assessment of different liquid phase promoters for liquid phase sintering is addressed through the use of ThermoCalc and DICTRA calculations. Besides melting temperatures, particular attention is given to the solubility phenomena in the liquid/solid interface and the kinetics of these processes. Experimental validation of thermodynamic results is carried out by wetting and infiltration experiments at high temperatures. Compositions presenting different liquid/solid solubility are evaluated and directly correlated to the real behavior of the liquid. Therefore, this work opens the possibility to optimize liquid phase compositions and predict the liquid behavior from the design step, which is considered of high technological value for the PM industry.

Congreso	<i>EuroPM 2013: Congress & Exhibition</i>
Fecha y lugar	Septiembre 2013, Göteborg (Suecia)
Título	Lean steels modified with a new Cu-based master alloy: influence of process parameters in dimensional and sintering behavior
Autores	E. Bernardo, M. Campos, JM. Torralba, C. Gierl, H. Danninger, R. Frykholm
Participación	Oral

Abstract

Copper is widely used as additive in low alloyed sintered steels since it promotes liquid phase formation below the common sintering temperatures. However, the Cu swelling effect upon melting leads to some limited dimensional accuracy of the sintered parts. A newly developed Cu-based master alloy (MA) is proposed to diminish this problem. Its design is based on an improved wetting capability of the liquid over an iron substrate which enables excellent distribution of the alloying elements with lower impact on the dimensions of the parts. This work assesses the dimensional and sintering behavior of steels modified with this MA. The sintering process is first analyzed through DTA and dilatometry experiments carried out on plain iron and Cr-prealloyed steel compacts with 0.7 wt.%C and 2 wt.%MA under both inert and reducing atmospheres (Ar, H₂, 90%N₂-10%H₂). Sintering of steels with varying contents of MA (1-4 wt.%) and carbon (0.25-0.7 wt.%) is also performed at 1120°C under 95%N₂-5%H₂ in a continuous belt furnace. The results reveal an improved dimensional control of the parts while maintaining or even improving the structural properties of the steel.

Congreso	<i>EUROMAT 2013: European Congress and Exhibition on Adv.Mater. Proc.</i>
Fecha y lugar	Septiembre 2013, Sevilla (España)
Título	Wettability study of liquid promoters for improved liquid phase sintering process of steels
Autores	E. Bernardo, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Oral

Abstract

Among all the industrial processes dealing with liquid/solid interactions, liquid phase sintering is of high importance within the sintered steel industry. In particular, liquid phase can be promoted by adding small amounts of a low-melting point master alloy, which should not only act as diffusion activator but should also assure a good distribution of the alloying elements and a controlled dimensional accuracy. One of the key factors to achieve these effects is to promote a liquid phase with an excellent wetting capacity onto the solid particles. In this sense, the use of a drop-analysis equipment has proved to be an effective way of evaluating wettability of liquid promoters. It allows continuous monitoring of the process and provides with reliable information in regard to the contact angle evolution and kinetics of the process. Moreover, metallographic investigation of the cross section of the liquid/solid sample allows the characterization of the interaction between the phases. Therefore, this work aims to investigate the wetting capacity of a Cu base master alloy under different processing conditions such as atmosphere and substrate composition. It has been found that the presence of reducing agents such as H₂ from the atmosphere or carbon present in the composition of the substrate improves wetting conditions due to partial reduction of oxides barriers, and thus, rapid distribution of the liquid over the substrate surface is favored. In addition, the nature of the liquid/solid interaction should be taken into consideration, since in those cases where dissolutive phenomena are dominant; wetting evolution will be possible even if oxide layers covering metal surfaces have not been previously reduced.

Congreso	<i>ModTech 2014</i>
Fecha y lugar	Julio 2014, Gliwice (Polonia)
Título	Design and development of MA for liquid phase sintering
Autores	J.M Torralba, E. Bernardo, M. Campos,
Participación	Oral- <i>Invited talk</i>

Abstract

In the recent times it was developed many grades of powder (iron base and aluminum base) ready to press and sintering, where the alloying elements are included through a master alloy powder designed to be melted and spreaded among the base materials in a certain range of temperature (during the sintering process). To do this function with efficiency, the master alloy must be properly designed and this is not an easy task. In this work we propose a bottom up methodology to fully develop a master alloy powder to be suitable to be used as alloying carrier in liquid phase sintering processes. In this methodology different steps are covered: 1) thermo-dynamical design of the alloy candidates., 2) development by casting of small ingots of the alloy prototypes, 3) fully study of the prototypes, including thermal and microstructural analysis, and covering the wetting behavior on a dense substrate of the target alloy after the sintering process, and the infiltration behavior on a porous substrate of the target sintered alloy, 4) development of the master alloy powder and its characterization, and 5) step sintering experiments to validate the suitability of the developed alloy for the liquid phase sintering process.

Congreso	<i>International Conference on Sintering 2014</i>
Fecha y lugar	Agosto 2014, Dresden (Alemania)
Título	Optimizing critical aspects of the sinterability of lean steels modified with MA
Autores	E. Bernardo, C. Capdevilla, M. Campos, J.M. Torralba
Participación	Oral

Abstract

Sinterability of lean steels can be improved by admixing master alloy (MA) powders specifically tailored to promote liquid phase formation during sintering. The compositions of the MA are designed to present a certain degree of intersolubility with the iron base powder, which gives rise to the formation of a liquid with a transient nature. This solubility condition between the phases is of paramount importance, since it controls the amount of available liquid, time interval when liquid is present, distribution of the alloying elements, dimensional control, etc. Two Cu-Ni-Si MA compositions presenting a dissimilar dissolutive character in contact with iron are used in this work to clarify the effect of solubility on the microstructure development and dimensional response of lean steels. The behavior of a Cu-based MA able to dissolve up to 1.5wt.% of iron is compared to a Ni-based MA which favors higher degrees of iron dissolution, 35 wt.%, when admixed to different grades of steel powders (plain iron and Cr-prealloyed powders). For this purpose, compositions are submitted to interrupted sintering trials in a quench dilatometer at intermediate temperatures between the solidus temperature of each MA and the selected sintering temperature. Microstructural evaluation of the set of quenched microstructures and dilatometry results clearly indicate the importance of assessing the degree of interaction between the phases to assure a better control of the critical aspects when sintering in the presence of a liquid phase.

Congreso	<i>International Conference on Sintering 2014</i>
Fecha y lugar	Agosto 2014, Dresden (Alemania)
Título	In-situ observations during tensile testing of lean steels with different microstructures
Autores	E. Bernardo, A. Galán-Salazar, M. Campos, J. M. Torralba
Participación	Póster

Abstract

In the design of new lean steel compositions, the relationship between mechanical behavior of the steel and its microstructure plays a main role. For an improved performance, an adequate microstructural design and a better understanding of the correlation between both features is strictly necessary. Up to now, fractographic investigation has been successfully applied to determine failure mechanisms in low alloyed steels; however, the use of novel computer-assisted tools should be also considered as a valuable mean to improve the performance of these materials. This study explores the possibility of combining in-situ tensile testing with the digital image correlation (DIC) technique for a variety of lean steels presenting different microstructures. Steel compositions are prepared from plain iron and Cr-prealloyed powders admixed with 0.475 wt.% C and 1 wt.% MA. MA refers to Cu-Ni-Si master alloys designed to promote liquid phase formation upon heating. Sintering is performed under different processing conditions (temperatures and cooling rates), so that different microstructures can be obtained. The selected microstructures comprise from ferritic-pearlitic to mainly bainitic-martensitic ones. During testing of the sintered parts, crack nucleation and propagation paths are determined by in-situ SEM investigation. Local strain at each step of loading is deeply analyzed through the DIC software and strain maps are obtained to better study the role of the microstructure composition, phase distribution and porosity on the behavior of these steels.

Congreso	<i>EuroPM 2014: Congress & Exhibition</i>
Fecha y lugar	Septiembre 2014, Salzburgo (Austria)
Título	In-situ experimental study: a means of improving lean steels performance?
Autores	E. Bernardo, A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Póster

Abstract

The mechanical behavior of sintered steels is significantly conditioned by microstructure and porosity related features. Within the lean steel scope, where low levels of alloying assure or even increase the performance of the material, controlling the microstructure-properties relationship is a key for improvement. In this work, it is proposed the use of in-situ tensile testing in combination with the digital image correlation (DIC) technique as a valuable approach to microscopically study failure mechanisms and deformation distribution in lean steels under loading conditions. The proposed compositions are based on plain iron and Cr-prealloyed steel powders admixed with carbon and newly designed Cu-Ni-Si master alloy powders (1 wt.%) which give rise to liquid phase formation during sintering. A variety of sintered and sinter-hardened microstructures (from ferritic-pearlitic to bainitic-martensitic) are subjected to the tensile test inside the SEM to continuously monitor microstructural changes, crack nucleation and propagation paths. The obtained images are correlated through the DIC software to obtain local strain maps. The results provide some insight into the effect of microstructure composition, phase distribution and pores morphology on the deformation and fracture behavior of these steels.

Congreso	<i>EuroPM 2014: Congress & Exhibition</i>
Fecha y lugar	Septiembre 2014, Salzburgo (Austria)
Título	Master alloy compositions for tailoring liquid phases in lean steels
Autores	E. Bernardo, R. Oro, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Oral

Abstract

Optimized Cu-Ni-Si master alloys (MA) have been used to tailor the properties of lean PM steels by means of a liquid phase. The degree of intersolubility between MA and iron base powder has been used as a key factor for controlling the amount and time interval when liquid is available, the distribution of the liquid and even the impact on dimensional behavior. Two MA compositions -with dissimilar dissolutive character in contact with iron- are used to clarify the effect of solubility on microstructure development and dimensional response: a Cu-based MA able to dissolve up to 1.5 wt.% of iron is compared to a Ni-based MA which favors higher degrees of iron dissolution, 35 wt.%. Solid-liquid interactions taking place at high temperatures (iron dissolution and wettability) are characterized through the use of thermodynamic calculations and monitored wetting experiments. Microstructure development and dimensional behavior is evaluated through interrupted sintering trials in a quench dilatometer under different sintering conditions. The results show how critical aspects for the steel performance (densification, dimensional behavior, microstructure, etc.) can be specifically tailored (during the design step) through the proper characterization of the degree of interaction between the phases.

Congreso	<i>EuroPM 2014: Congress & Exhibition</i>
Fecha y lugar	Septiembre 2014, Salzburgo (Austria)
Título	Understanding the contribution of the microstructure in the fracture behavior of sintered steels
Autores	JM. Torralba, L. Esteban, E. Bernardo, M. Campos
Participación	Oral- <i>Keynote</i>

Abstract

In the technical and scientific literature it can be found scarce approaches to understand the effect of the microstructure on the fracture behavior in sintered steels. Most of these studies use the analysis of the fracture surface (after fatigue mode fracture) or some incipient trials of the analysis of the crack evolution through the microstructure after a tensile or impact test. But there is no published works where the problem of understanding which of the present phases in heterogeneous PM steel contribute to the plastic deformation of the whole system, or which phase can avoid the crack propagation after a mechanical solicitation on the material. In these paper it was made an approach to the problem from three different techniques: 1) in situ tensile test (inside the scanning electron microscope), where the initiation of the crack and its propagation have been monitored (and where can be seen the crack path during the test); 2) the Digital Image Correlation (DIC) technique, that allows to identify which individual microconstituent is contributing in the plastic deformation process when the material is loaded under a continuous axial stress, and to measure this value, and 3) fracture surface of the broken samples after the tensile test. The study has been done using three different materials with different microstructures: 1) An Fe-C PM steel, with ferrite and pearlite as main microconstituents, 2) Prealloyed Fe-Mo-C PM steel, where upper bainite dominates the microstructure (Astaloy Mo grade, from Höganäs AB), and 3) Diffusion alloyed Fe-Ni-Cu-Mo-C PM steel, with a completely inhomogeneous microstructure (ferrite, pearlite, upper and lower bainite, martensite and Ni rich austenite) (Distaloy AE, from Höganäs AB).
